Untersuchungen über organische Radikale und über das Diphenylhydroxylamin.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

hohen philosophischen Fakultät (II. Sektion)

der

Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt am 21. Oktober 1913

von

Carl Müller
aus Mühlhausen i. Thür.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Berlin 1913.

Buchdruckerei A. W. Schade, Berlin N., Schulzendorferstr. 26.

Meinen Eltern!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548308_0129

Vorwort.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Kgl. Bayerischen Akademie der Wissenschaften zu München ausgeführt.

Sie entstand auf Anregung und unter der liebenswürdigen, hilfsbereiten Leitung von Herrn Prof. Dr. Heinrich Wieland. Ihm spreche ich auch an dieser Stelle meinen herzlichsten und ergebensten Dank aus.

Ferner danke ich Sr. Exzellenz Herrn Geheimrat Prof. Dr. A. von Baeyer für das meinem Studium entgegengebrachte Interesse.

Der Verfasser.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Einleitung 9

Theoretischer Teil.

A. Über organische Radikale 13
I. Die Selbstzersetzung des Triphenylmethyls 13
II. Die Hydrierung des Triphenylmethyls und Triphenylmethylperoxydes 18
III. Triphenylmethyl und Diphenylketen 19
IV. Die Dissoziation des *p*-Tetraanisylhydrazins 20
B. Über die blaue Diphenylaminreaktion 22
I. Versuche zur Synthese des Diphenyldihydrophenazins . . . 25
II. Einwirkung von Schwefelsäure auf
1. Diphenylhydroxylamin 28
2. *as*-Diphenylhydrazin 32
3. Tetraphenylhydrazin 33
4. *as*-*p*-Ditolylhydrazin 34
5. *p*-Tetratolylhydrazin 35
III. Die Oxydation des Triphenylamins 36
IV. Die Oxydation von *p*-Dianisylamin 37

Experimenteller Teil.

I. Die Selbstzersetzung des Triphenylmethyls in siedendem *o*-, *p*- und *m*-Xylol 40
II. Hydrierung von Triphenylmethyl und Triphenylmethylperoxyd 43
III. Triphenylmethyl und Diphenylketen 43
IV. Die Synthese des Diphenyl-*o*-phenylendiamins 45
V. Einwirkung von Schwefelsäure auf Diphenylhydroxylamin . . 47
VI. Die Farbreaktion des *as*-Diphenylhydrazins mit konz. Schwefelsäure 50
VII. Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf Tetraphenylhydrazin 52
VIII. Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf *as*-*p*-Ditolylhydrazin 54
IX. Einwirkung von konz. Schwefelsäure und von Salzsäure auf *p*-Tetratolylhydrazin 56
X. Darstellung von Tetraphenylbenzidin 58
XI. Darstellung des blauen Farbstoffes aus *p*-Dianisylamin, Spaltung und Reduktion 60

Einleitung.

Während die organische Strukturchemie seit der Mitte des abgelaufenen Jahrhunderts von der Lehre von der Tetravalenz des Kohlenstoffs beherrscht wurde, welche zuerst Kekulé in ihrer ganzen Fruchtbarkeit erkannte, brachte an der Schwelle des neuen Jahrhunderts die von dem amerikanischen Chemiker Gomberg gemachte Entdeckung des Triphenylmethyls, eines Falles von dreiwertigem Kohlenstoff, eine unerwartete Wandlung in die herrschenden Anschauungen. Nach einem heftigen Streit bezüglich der Konstitution der neuen Verbindung ist es heute experimentell bewiesen, daß sich das Triphenylmethyl in Lösung in einem Gleichgewichtszustand befindet, dessen eine Seite durch das bimolekulare Hexaphenyläthan, dessen andere durch das freie Triphenylmethylradikal dargestellt wird:

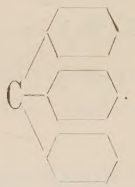
$$(H_5C_6)_3C - C(C_6H_5)_3 \rightleftharpoons 2\,C(C_6H_5)_3.$$

In der neuen Verbindung liegt also tatsächlich, wie Gomberg annahm, ein Fall von dreiwertigem Kohlenstoff vor.

Waren Beispiele von Valenzwechsel in der unorganischen Chemie schon in einer überaus großen Anzahl beobachtet worden, so hatten sie doch keinen Einblick in die dynamischen Verhältnisse bei einem derartigen Vorgang gestattet. In der organischen Chemie waren zwar einige wenige Fälle bekannt, wo der Kohlenstoff nicht vierwertig, sondern zweiwertig angenommen werden mußte, wie z. B. im Kohlenoxyd. Im übrigen hatte sich aber mit Hilfe der sogenannten mehrfachen Bindung an der ungeheuren Zahl der in ihrer Struktur bekannten organischen Verbindungen die Vierwertigkeit des Kohlenstoffs anscheinend mit außerordentlichem Erfolg durchführen lassen. Ich erinnere an die theoretische

Deutung der optischen und geometrischen Isomerie durch van 't Hoff[1]) und an die Erklärung der Stabilität von Kohlenstofffünf- und -sechsringen gegenüber Ringsystemen mit höherer oder niedrigerer Gliederzahl durch die Spannungstheorie von v. Baeyer[2]).

Die Entdeckung des Triphenylmethyls bildete nun den Anstoß zu einer erneuten kritischen Prüfung des Valenzproblems beim Kohlenstoff. Zwar ist es dabei noch nicht gelungen, ein quantitatives Maß für die Valenzkraft eines Atomes zu geben, wie van 't Hoff für die chemische Affinität in der »maximalen Arbeit« des betreffenden Prozesses (Änderung der freien Energie) gefunden hat[3]). Doch hat man von der qualitativen Seite her den Valenzbegriff umzugestalten gesucht. Während die Wertigkeit früher eine rein formale Bedeutung gehabt hat, indem man sie als die Zahl der Wasserstoffatome definierte, die im Maximum mit einem Atom eines Elementes in Verbindung treten konnten, nimmt man heute an, daß im Triphenylmethyl die drei Benzolringe dem Zentralkohlenstoffatom einen so großen Betrag an Valenzkraft entziehen, daß der Rest zur Vereinigung zweier solcher Radikale zum Hexan, wie es bis dahin stets beobachtet und von Gomberg auch erwartet war, nicht mehr ausreicht.



Bei der hohen Bedeutung, welche dem Valenzproblem für die theoretischen Grundlagen der Chemie zukommt, ist es nicht zu verwundern, wenn das Gebiet der freien Radikale mit großer Emsigkeit durchforscht wird. Die Reihe der Methyle ist durch die Arbeiten von Schlenk in hervorragender Weise vervollständigt worden. Wieland ist es gelungen, dem Methyltypus den des Diarylstickstoffs an die Seite zu

[1]) Dix années dans l'histoire d'une théorie, Rotterdam 1887.
[2]) B. **18**, 2277 [1885].
[3]) Études de dynamique chimique S. 177 [1883].

stellen. Die vorliegende Abhandlung befaßt sich nicht mit der Auffindung neuartiger freier Radikale, sondern verfolgt das Ziel, die Existenzbedingungen des Triphenylmethyls und seine spontane Zersetzung bei höherer Temperatur zu studieren.

Eine sehr unglückliche Rolle hat bei der Frage nach der Konstitution des Triphenylmethyls der Umstand gespielt, daß man lange Zeit glaubte, die gelbe Farbe der Lösungen des neuen Radikals und die Farbe, mit der sich Triphenylcarbinol und Triphenylchlormethan in konz. Schwefelsäure, flüssigem Schwefeldioxyd, Acetylchlorid und Sulfurylchlorid lösen, seien wesensgleich, obwohl bekannt war, daß nur Triphenylmethyllösungen eine Veränderung der Farbe beim Erhitzen zeigen. Man nahm an, daß die Aufklärung der Konstitution des Triphenylmethyls in engstem Zusammenhang stehe mit der Frage nach der Konstitution der Triphenylhalogenmethane. Dieser Gedanke wurde exakt widerlegt durch die Untersuchung des Spektrums von Triphenylmethyllösungen, wobei sich, ausgenommen in Schwefeldioxyd, ein fundamentaler Unterschied gegenüber den Lösungen der Triphenylmethylhalogenide zeigte [1]). v. Baeyer hatte schon vorher, gestützt auf die an Lösungen von Triphenylcarbinol [2]), Triphenylhalogenmethanen [2]) und Triphenylmethyl [3]) in Schwefeldioxyd ausgeführten elektrischen Leitfähigkeitsmessungen, darauf aufmerksam gemacht, daß in dem freien Triphenylmethylradikal Gombergs und dem Triphenylmethylradikal in den Methylhalogeniden zwei vollkommen verschiedene chemische Typen vorliegen [4]).

Bei dieser Gelegenheit hat v. Baeyer im Zusammenhang mit Untersuchungen über die sogen. Halochromie des Triphenylcarbinols letzteres in Parallele zu dem damals unbekannten β,β-Diphenylhydroxylamin gestellt.

$$C\begin{matrix}(C_6H_5)_3\\ -OH\end{matrix} \qquad N\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\ -OH\end{matrix}$$

Dem Carboniumtypus sollte der Azoniumtypus entsprechen:

$$(H_5C_6)_3C\sim \qquad (H_5C_6)_2N\sim$$

[1]) Meyer und Wieland, B. **44**, 2557 [1911].
[2]) P. Walden, B. **35**, 2018 [1902]; Gomberg, B. **35**, 2404 [1902].
[3]) Gomberg und Cone, B. **37**, 2043 [1904]; Walden, Ph. Ch. **43**, 443.
[4]) B. **35**, 1196 [1902]; **38**, 570 [1905].

Diese Hypothese war gegründet auf die Vermutung, daß die bekannte blaue Farbreaktion des Diphenylamins mit Oxydationsmitteln in der primären Entstehung von Diphenylhydroxylamin ihre Ursache habe. In der Tat wurde mit der Isolierung des Diphenylhydroxylamins durch Wieland und Roseeu gefunden[1]), daß jene Farbreaktion ihm eigen ist, ohne daß indes aus der schwefelsauren blauen Lösung das Ausgangsmaterial wieder hätte isoliert werden können. Aus der Analogie dieser blauen Farbreaktion mit derjenigen des Diphenylamins leitete dann vor einiger Zeit Wieland eine Erklärung für den Verlauf der dabei in Frage kommenden Reaktionen ab[2]), der dann Kehrmann und Micewicz eine andere Auffassung gegenüberstellten[3]). Der zweite Teil der vorliegenden Arbeit gilt der vollständigen Aufklärung dieser Reaktionen, die, soweit sie mit dem Diphenylhydroxylamin in Zusammenhang stehen, noch starke Widersprüche in sich bargen.

[1]) B. **45**, 494 [1912].
[2]) A. **381**, 210 [1911].
[3]) B. **45**, 2641 [1912].

Theoretischer Teil.

A. Über organische Radikale.

I. Die Selbstzersetzung des Triphenylmethyls.

Das Verhalten des Triphenylmethyls beim Erhitzen wurde zuerst von seinem Entdecker Gomberg studiert. Er bestimmte den Schmelzpunkt der Verbindung zu 125—128° [1]. Später gibt er an, daß reineres Material erst bei 145—147° schmilzt [2]. Die Substanz schwärzt sich und schmilzt dann zu einer granatroten Flüssigkeit. Ferner erhitzte Gomberg eine Schwefelkohlenstofflösung von aus Ameisensäureäthylester umkrystallisiertem Triphenylmethyl längere Zeit auf 100°. Beim Öffnen des Einschmelzrohres absorbierte sie trotz starker Gelbfärbung noch 85% der theoretischen Menge Sauerstoff unter Bildung von Peroxyd, enthielt also das Triphenylmethyl noch unverändert. Ein Versuch, die neue Verbindung bei 19 mm Druck zu destillieren, mißlang, da sie sich vorher zersetzt. Aus dem Reaktionsgemisch konnte nur Triphenylmethan isoliert werden [3].

Auf Grund von Beobachtungen bei der thermischen Dissoziation der Tetraarylhydrazine hat H. Wieland vor 2 Jahren eine Theorie über die Veränderung wasserstoffhaltiger freier Radikale beim Erhitzen aufgestellt [4]. Während Radikale wie NO oder NO_2 keine intermolekulare Zersetzung erleiden, verändern sich die ersteren in der Weise, daß eine Disproportionierung unter Abgabe von Wasserstoff

[1] B. **34**, 2731 [1901].
[2] B. **37**, 2037 [1904].
[3] S. Anm. 2.
[4] A. **381**, 201 [1911].

stattfindet. Im einfachsten Falle beim Hydroxyl z. B. entsteht aus dem an der Anode entladenen Ion Wasser und Sauerstoff:

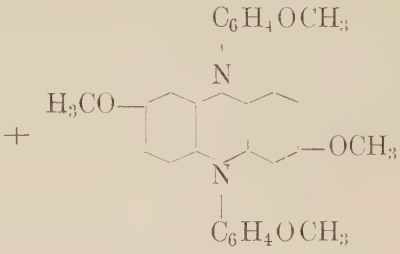
$$4\,OH \longrightarrow 2\,H_2O + O_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1).$$

2 Moleküle Diäthylstickstoff geben Diäthylamin und Äthylidenäthylamin [1]):

$$2\,N(C_2H_5)_2 \longrightarrow HN(C_2H_5)_2 + H_5C_2N{=}CH{-}CH_3 \quad (2).$$

Dianisylstickstoff setzt sich intermolekular zu Dianisylamin und Dianisyldihydroanisazin um [2]):

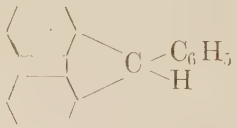
$$4\,N(C_6H_4OCH_3)_2 \longrightarrow 2\,HN(C_6H_4OCH_3)_2 +$$



(3).

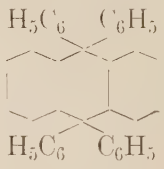
Beim Triphenylmethyl war, falls die Zersetzung entsprechend wie in der Stickstoffreihe verläuft, neben Triphenylmethan entweder Phenylfluoren oder das noch nicht bekannte Tetraphenyldihydroanthracen zu erwarten:

$$2\,C(C_6H_5)_3 \longrightarrow H.C(C_6H_5)_3 +$$



(2 a).

$$4\,C(C_6H_5)_3 \longrightarrow 2\,H.C(C_6H_5)_3 +$$



(3 a).

Aus diesem Grunde wurden die Versuche Gombergs über das Verhalten des Triphenylmethyls bei höherer Temperatur wieder aufgenommen. Jedoch gelang es weder beim Erhitzen der Substanz im Ölbad auf 150—170°, noch beim

[1]) Wieland und Fressel, A. **392**, 135 [1912].
[2]) Wieland und Lecher, B. **45**, 2604 [1912].

Kochen ihrer Lösungen in hochsiedenden Solvenzien, wie Benzoesäureäthylester und *m*-Xylol, eines der erwähnten dehydrierten Produkte zu fassen. Neben Triphenylmethan konnte nur noch der Kohlenwasserstoff von Ullmann und Borsum, *p*-Benzhydryltetraphenylmethan[1]) isoliert werden. Dieser ist aber das stabile Dimere des Triphenylmethyls,

$$(H_5C_6)_3C....C(C_6H_5)_3 \longrightarrow (H_5C_6)_3C-\langle\ \rangle-C\begin{matrix}-H\\(C_6H_5)_2\end{matrix},$$

und seine Auffindung stellt daher keine Lösung des Problems dar. Den Rest des Reaktionsproduktes bildete stets ein Gemisch von amorphen, zum Teil schmierigen Kohlenwasserstoffen, aus dem sich weder durch fraktionierte Destillation im Vakuum, noch durch Umkrystallisieren etwas einheitliches gewinnen ließ.

Vor einiger Zeit ist es J. Schmidlin und Garcia-Banús geglückt, die Selbstzersetzung des Triphenylmethyls in glatter Weise durchzuführen, indem sie in der Kälte arbeiteten und die katalytische Wirkung des Lichtes zu Hilfe nahmen[2]). Bei 45-tägigem Belichten einer ca. 2.7-prozentigen Benzollösung von Triphenylmethyl erzielten sie eine glatte Spaltung in Triphenylmethan und Dibiphenylendiphenyläthan:

$$6C(C_6H_5)_3 \longrightarrow 4H.C(C_6H_5)_3 + \langle\ \rangle C(C_6H_5)-C(C_6H_5)\langle\ \rangle .$$

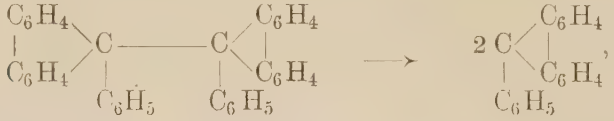
Die Disproportionierung verläuft also im Prinzip nach der von Wieland aufgestellten Regel, jedoch gibt im Gegensatz zu den Reaktionen in der Stickstoffreihe ein Triphenylmethylradikal 2 Wasserstoffatome ab. Eine Nachprüfung des Versuches von Schmidlin und Garcia-Banús bestätigte dies.

Dieses wichtige Resultat scheint eine Erklärung für meine Mißerfolge in sich zu schließen. Wenn die Spaltung des Triphenylmethyls beim Erhitzen in derselben Weise verläuft wie unter den von Schmidlin und Garcia-Banús gewählten

[1]) Ullmann und Borsum, B. **35**, 2877 [1902]; Tschitschibabin, B. **37**, 4709 [1904].

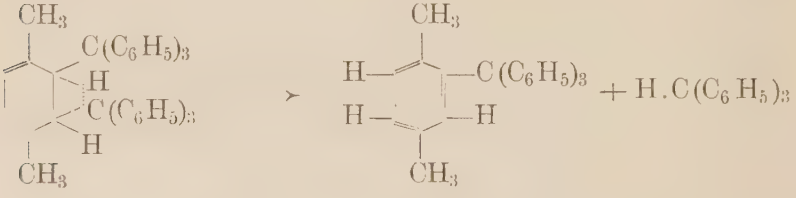
[2]) B. **45**, 1344 [1912].

Versuchsbedingungen, so wird das zunächst entstandene Dibiphenylendiphenyläthan bei der hohen Temperatur sofort dissoziieren [1]),



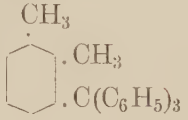
die entstehenden Radikale zersetzen sich oder treten mit noch unverändertem Triphenylmethyl zusammen, so daß ein Gemisch verschiedenartiger Kohlenwasserstoffe entstehen muß, dessen Trennung großen Schwierigkeiten begegnen dürfte.

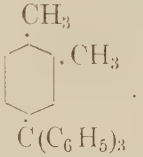
Immerhin wurden beim Erhitzen von Triphenylmethyl in *o*- und *p*-Xylol einige interessante Resultate erzielt, die neues Licht auf die erstaunliche Reaktionsfähigkeit des Kohlenwasserstoffradikals werfen. Während aus einer Lösung von Triphenylmethyl in reinem *m*-Xylol nach zweistündigem Sieden nur die oben erwähnten Produkte, Triphenylmethan und *p*-Benzhydryltetraphenylmethan isoliert werden konnten, wurden beim Kochen von Triphenylmethyl in *o*- und *p*-Xylol außer Triphenylmethan noch zwei Kohlenwasserstoffe gewonnen, denen nach der Analyse die Formel $C_{27}H_{24}$ zukommt. Sie zeigen große Ähnlichkeit in der Krystallform und im chemischen Verhalten; nur im Schmelzpunkt und den Löslichkeitsverhältnissen sind Unterschiede vorhanden. Der Formel nach setzen sie sich aus einem Triphenylmethylmolekül und einem Xylylrest zusammen. Ihre Bildung ist wohl auf eine primäre Addition von zwei Triphenylmethylradikalen an eine Doppelbindung des Xylols und darauffolgende Abspaltung von Triphenylmethan aus dem entstandenen Dihydrobenzolsystem, also auf eine richtige Triphenylmethylierung des Xylolkerns zurückzuführen.



[1]) Schlenk, Herzenstein und Weickel, B. **43**, 1754 [1910].

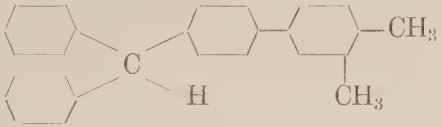
Ein direkter Austausch eines Kernwasserstoffatoms des Xylols gegen Triphenylmethyl dürfte wenig wahrscheinlich sein. Die Frage nach der Stellung des Triphenylmethylrestes im *o*-Xylol bleibt allerdings offen, da hier zwei Isomere möglich sind.

I. 

II. 

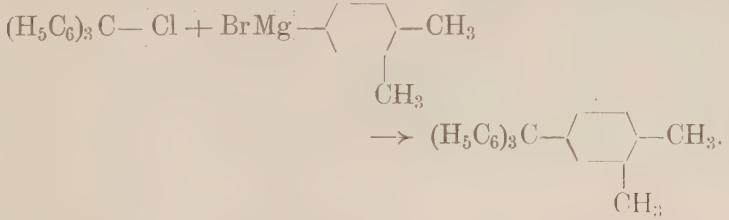
Davon möchte ich der Formel II den Vorzug geben, denn *o*-Xylol dirigiert einen dritten Substituenten fast ausschließlich in Stellung 4.

Beide Kohlenwasserstoffe lösen sich in konz. Schwefelsäure farblos, doch färben sich die Lösungen auf Zusatz eines Körnchens Bichromat intensiv gelb. Diese Reaktion legte den Gedanken nahe, daß in den neuen Verbindungen Derivate des Triphenylmethans mit der Xylylgruppe an einem Benzolkern, z. B. von der Formel



vorliegen. Es zeigte sich jedoch, daß reines destilliertes Tetraphenylmethan die gleiche Farbreaktion gibt, so daß die beiden Kohlenwasserstoffe $C_{27}H_{24}$ zweifellos als Dimethyltetraphenylmethane anzusprechen sind.

Es wurde noch versucht, die Struktur der Kohlenwasserstoffe durch Synthese festzulegen. Der *o*-Xylolkohlenwasserstoff sollte sich aus der Magnesiumverbindung des Monobrom-*o*-xylols und Triphenylchlormethan [1]) entsprechend der Gombergschen Tetraphenylmethansynthese aufbauen lassen:



[1]) B. **39**, 1461 [1906]; M. Freund, B. **39**, 2237 [1906].

Diese Methode, die schon im einfachen Falle des Tetraphenylmethans außerordentlich geringe Ausbeuten liefert (ca. 5%), versagte hier vollkommen.

Durch Einwirkung von Grignardschem Reagens auf Triphenylmethyl konnten sich vielleicht Tetraphenylmethanderivate und damit auch die neuen Xylylkohlenwasserstoffe gewinnen lassen, entsprechend der Gleichung:

$$\begin{matrix}(H_5C_6)_3C\\ |\\ (H_5C_6)_3C\end{matrix} + \begin{matrix}C_6H_5\\ |\\ MgBr\end{matrix} \longrightarrow C(C_6H_5)_4 + (H_5C_6)_3C.MgBr.$$

Es wurde deshalb das Verhalten von Phenylmagnesiumbromid auf eine benzolische Triphenylmethyllösung studiert. Merkwürdigerweise tritt hier selbst bei längerem Stehen und Erhitzen keine Reaktion ein.

II. Die Hydrierung des Triphenylmethyls und Triphenylmethylperoxyds.

Während man nach dem sonstigen ungesättigten Verhalten des Triphenylmethyls erwarten sollte, daß es sich leicht zu Triphenylmethan reduzieren läßt, zeigt die Substanz naszierendem Wasserstoff gegenüber in einigen Fällen große Unempfindlichkeit. Zwar ist es Gomberg gelungen, das Radikal mit Zinkstaub und Eisessig zu Triphenylmethan zu reduzieren[1]). Jedoch zeigten Schlenk und L. Mair, daß beim Behandeln einer Triphenylmethyllösung mit Natrium und Wasser und mit Aluminiumamalgam fast gar kein Triphenylmethan erhalten wird, sondern das Triphenylmethyl unverändert bleibt[2]). Dieselbe Verbindung, die spontan Sauerstoff aufnimmt und Halogen addiert, zeigt sich also diesen kräftigen Reduktionsmitteln gegenüber vollkommen indifferent. Es war daher nicht ohne Interesse, das Verhalten des Triphenylmethyls bei der katalytischen Reduktion mittels Palladium-Schwarz zu prüfen. Es zeigte sich, daß das Triphenylmethyl in Benzollösung schon in der Kälte sehr schnell Wasserstoff aufnimmt. 3 g konnten auf diese Weise in $1^1/_2$ Stunden glatt zu Triphenylmethan reduziert werden. Die ge-

[1]) B. **36**, 381 [1903].
[2]) B. **44**, 1174 [1911].

schwächte Valenz im Hexaphenyläthan verhält sich also hier wie die Äthylendoppelbindung.

Im Anschluß an diesen Versuch prüfte ich noch die Wirkung desselben Reduktionsmittels auf Triphenylmethylperoxyd in Eisessig. Obgleich sich das Dissoziationsgleichgewicht bei dieser Verbindung erst bei höherer Temperatur merkbar nach der Seite des freien Radikals hin verschiebt[1]), gelang es doch, das Peroxyd bis zum Triphenylmethan zu reduzieren.

$$\begin{matrix}(H_5C_6)_3C{-}O\\(H_5C_6)_3C{-}O\end{matrix} + H_2 \longrightarrow 2\,(H_5C_6)_3C{-}OH + 2\,H_2$$

$$\longrightarrow 2\,(H_5C_6)_3C{-}H.$$

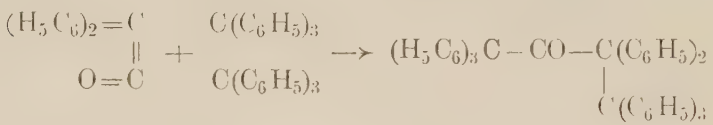
Triphenylcarbinol, was dabei als Zwischenprodukt auftreten muß, konnte nicht beobachtet werden, da es anscheinend gegenüber dem ungelösten Peroxyd der Reduktion viel schneller anheimfällt als dieses. Die Hydrierung verlief in ziemlich langsamem Tempo, denn bei Anwendung von 0.5 g Palladium-Schwarz wurden in 3 Stunden nur ca. 25 ccm Wasserstoff aufgenommen. Der Grund hierfür wird aber wohl hauptsächlich in der geringen Löslichkeit des Peroxyds in Eisessig zu suchen sein.

III. Triphenylmethyl und Diphenylketen.

Aus ähnlichen Gründen wie die freien Radikale, nämlich wegen ihres stark ungesättigten Charakters und der dadurch bedingten enormen Reaktionsfähigkeit hat im letzten Jahrzehnt noch eine andere Klasse von Verbindungen, die Ketene, das Interesse der organischen Chemiker auf sich gelenkt. Die beim Erhitzen von Triphenylmethyl in *o*- und *p*-Xylol beobachtete merkwürdige Additionsreaktion des Radikals an die Benzoldoppelbindung veranlaßte mich, auch sein Verhalten gegenüber der Zwillingsdoppelbindung der Ketene zu prüfen. Für die Untersuchung wurde zunächst der am leichtesten zugängliche und wegen seiner relativen Beständigkeit am besten zu handhabende Vertreter dieser Klasse, das Diphenylketen, gewählt. Unerwarteterweise trat

[1]) Wieland, B. **44**, 2550 [1911].

selbst bei 10-stündigem Erhitzen einer Benzollösung beider Verbindungen unter Kohlendioxyd auf 60 - 70° keine Reaktion ein, sondern das Ausgangsmaterial konnte zum größten Teil unverändert zurückgewonnen werden. Ob die Ursache darin zu suchen ist, daß das vielleicht zu erwartende Octaphenylbutanon,



aus ähnlichen Gründen wie das Hexaphenyläthan leicht auseinanderfällt, läßt sich nur entscheiden, wenn man aliphatisch substituierte Ketene in den Kreis der Betrachtung zieht.

IV. Die Dissoziation des *p*-Tetraanisylhydrazins.

Das von Wieland und Lecher im vorigen Jahre dargestellte *p*-Tetraanisylhydrazin besitzt vor allen anderen bekannten aromatischen Hydrazinen die bemerkenswerte Eigenschaft, schon bei gewöhnlicher Temperatur in die beiden Radikale des Dianisylstickstoffs dissoziiert zu sein[1]),

$$(H_3CO.C_6H_4)_2N - N(C_6H_4.OCH_3)_2 \rightleftharpoons 2\,N(C_6H_4OCH_3)_2,$$

doch ist ähnlich wie beim Hexaphenyläthan eine Gleichgewichtsbestimmung durch Zählung der Moleküle mit Hilfe der kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmung in Benzol nicht möglich, da die erhaltene Abweichung vom Molekulargewicht der nicht dissoziierten Verbindung innerhalb der Fehlergrenze der Methode liegt. Im Falle des Hexaphenyläthans fanden z. B. Gomberg und Cone[2]) als Mittel einer größeren Anzahl außerordentlich exakt ausgeführter Messungen 477, während das nicht dissoziierte Molekül das Molekulargewicht 486 besitzt. Doch ließ sich hier das Gleichgewicht bei höherer Temperatur durch Gefrierpunktserniedrigung in Naphthalin[3]) oder Siedepunktserhöhung in Benzol[4]) bestimmen.

[1]) Wieland und Lecher, B. **45**, 2600 [1912].
[2]) B. **37**, 2037 [1904].
[3]) Gomberg, B. **34**, 2731 [1901].
[4]) Schlenk und L. Mair, A. **394**, 178 [1912].

Diese Methoden versagen aber beim Tetraanisylhydrazin, da das freie Dianisylstickstoffradikal sich bei höherer Temperatur mit außerordentlicher Geschwindigkeit zersetzt.

Als brauchbares Mittel zum Nachweis der Dissoziation farbloser Substanzen in farbige Einheiten hat sich das von J. Piccard aufgestellte „colorimetrische Verdünnungsgesetz“ erwiesen[1]). Es stellt einen Spezialfall des Beerschen Gesetzes dar, welches besagt, daß die Absorption in einer gefärbten Lösung der in der Volumeneinheit gelösten Stoffmenge und der Dicke der absorbierenden Schicht proportional ist. Daraus folgt, daß sich die Absorption einer Farblösung in einem Zylinder nicht ändert, wenn man mehr Lösungsmittel zufügt, denn das Produkt aus Konzentration des farbigen Stoffes und Schichtdicke bleibt dabei konstant. Diese Bedingung ist aber nicht mehr erfüllt, wenn eine farblose Substanz in farbige Teile dissoziiert. Die Absorption ist dann proportional dem Dissoziationsgrad des gelösten Stoffes, das heißt der Zahl, welche den Bruchteil der Moleküle angibt, die dissoziiert sind. Da nun der Dissoziationsgrad, wie sich aus dem Massenwirkungsgesetz ableiten läßt, mit steigender Verdünnung der Lösung wächst, was in unserem Falle gleichbedeutend ist mit einer Vergrößerung der Anzahl der gefärbten Moleküle, so muß die Absorption der gesamten Flüssigkeitsschicht beim Verdünnen zunehmen.

Zerfällt das Molekül wie beim Tetraanisylhydrazin in zwei Teile, so berechnet sich der Dissoziationsgrad α aus der Gleichung:

$$\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)\,v} = K,$$

worin v das Volumen der Lösung und K die nur von der Temperatur abhängige Gleichgewichtskonstante bedeutet. Allerdings ist zur Auflösung der Gleichung nach α noch die Auswertung dieser Konstante notwendig. Sie läßt sich bestimmen, indem man mit dem Verdünnen bis zu der Grenze geht, wo sich bei weiterem Zusatz von Lösungsmittel die Absorption der Flüssigkeitsschicht nicht mehr ändert. Die Dissoziation ist dann praktisch vollständig, d. h. α wird $= 1$. Aus dem Vergleich mit der Intensität einer Lösung von beliebiger Konzentration

[1]) A. **381**, 347 [1911].

läßt sich dann der Dissoziationsgrad in letzterer berechnen und damit auch K. Man kann nun α für jede Konzentration aus der obigen Gleichung bestimmen.

Das colorimetrische Verdünnungsgesetz wurde nun auf das Tetraanisylhydrazin angewendet und hat, wie zu erwarten war, die von Wieland und Lecher für die Dissoziation in die freien Dianisylstickstoffradikale erbrachten chemischen Beweise — reversible Änderung der Farbe der Lösungen beim Erhitzen und Abkühlen und schnelle Umsetzung schon in der Kälte mit Triphenylmethyl und mit Stickoxyd — vollauf bestätigt. Ich bediente mich dabei eines von Piccard konstruierten, für diese Zwecke sehr geeigneten Colorimeters[1]). Es zeigte sich, daß bei einer Temperatur von 25° eine 0.05-prozentige Lösung des Hydrazins[2]) in Benzol 3.9-mal so stark dissoziiert ist, als eine Lösung von 0.6 %, 3.2-mal so stark als eine von 0.3 %. In einer 0.08-prozentigen Lösung war der Dissoziationsgrad 2.4-mal so groß als in einer 0.35-prozentigen Lösung und 2.0-mal so groß als in einer Lösung von 0.175 %. Der Übergang zur Grenze der vollständigen Dissoziation zum Zwecke der Bestimmung des Gleichgewichts war allerdings nicht möglich, da die stark verdünnten Lösungen sich außerordentlich schnell zersetzten. Die obigen Werte besitzen daher nur relative Bedeutung.

B. Über die blaue Diphenylaminreaktion.

Untersuchungen über die Spaltung der Tetraarylhydrazine hatten H. Wieland zu Beobachtungen geführt, die eine Erklärung zu enthalten schienen für die bekannte Blaufärbung, die Diphenylamin, in Mineralsäuren gelöst, mit Oxydationsmitteln gibt. Als Ursache dieser Farbreaktion wurde angenommen, daß das Diphenylamin zunächst durch Oxydation in Tetraphenylhydrazin übergeht, das dann unter dem Ein-

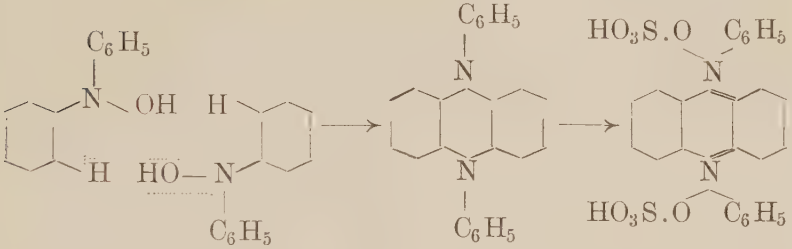
[1]) Hrn. Dr. Piccard sage ich für freundliche Überlassung des Apparates und für Ratschläge bei seiner Handhabung auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank.

[2]) Das Rohprodukt des Tetraanisylhydrazins wurde durch Lösen in sehr wenig Benzol und Zusatz von Äther umkrystallisiert. Beim Stehen in Eis krystallisierte es so gut wie farblos mit schwachrötlichem Stich aus.

fluß der Säure hydrolytische Spaltung an der Stickstoffbindung erleidet, wobei einerseits wieder Diphenylamin, andererseits durch Kondensation zweier intermediär gebildeter Diphenylhydroxylaminmoleküle Diphenyldihydrophenazin entsteht. Der blaue Farbstoff, der sich übrigens nicht in freier Form isolieren ließ, wurde für das saure Sulfat des Diphenyldihydrophenazoniums gehalten[1]).

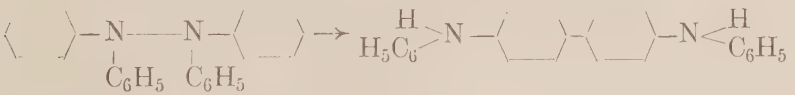
$$2\,(H_5C_6)_2NH + \overset{O_2}{} = (H_5C_6)_2N - N(C_6H_5)_2 + H_2O.$$

$$(H_5C_6)_2N\underset{H}{-}N(C_6H_5)_2 \rightarrow (H_5C_6)_2NH + (H_5C_6)_2NOH.$$
$$\qquad\qquad\qquad\quad HO$$



In bester Übereinstimmung mit dieser Annahme stand die Beobachtung, daß sich β,γ-Diphenylhydroxylamin in konzentrierter Schwefelsäure mit blauer Farbe löst[2]), und das Ergebnis des Studiums der Dissoziation des Tetraphenylhydrazins. Neben der äquivalenten Menge Diphenylamin wurde nämlich hierbei ein Körper der Formel $C_{24}H_{18}N_2$ isoliert, der seiner Entstehung und seinem Verhalten nach das Diphenyldihydrophenazin zu sein schien und ebenfalls die blaue Farbreaktion gab[3]).

An sich kam auf Grund früherer experimenteller Erfahrungen noch eine andere Erklärungsmöglichkeit in Betracht. Wieland und Gambarjan hatten gefunden, daß Tetraphenylhydrazin unter dem Einfluß von Mineralsäuren leicht Benzidinumlagerung erleidet[4]),

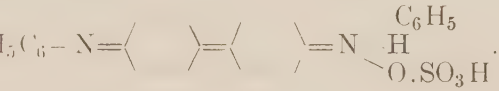


[1]) Wieland und Lecher, A. **381**, 210 [1911].
[2]) Wieland und Roseeu, B. **45**, 494 [1912].
[3]) Wieland und Lecher, A. **381**, 206 [1911].
[4]) B. **39**, 1503 [1906].

und von dem resultierenden Diphenylbenzidin war schon früher bekannt, daß es in mineralsaurer Lösung ein dunkelblaues Oxydationsprodukt liefert[1]). Trotzdem wurde der ersteren Erklärung der Vorzug gegeben, denn verschiedene verwandte Reaktionen schienen mit der letzteren unvereinbar zu sein. So lösen sich Diphenylhydroxylamin und das *as*-Diphenylhydrazin in Mineralsäuren ohne Oxydationsmittel mit blauer Farbe, und *p*-Dianisylamin,

gibt dieselbe Reaktion wie Diphenylamin, obgleich hier Benzidinumlagerung wegen der besetzten *p*-Stellungen ausgeschlossen ist.

In einer vor kurzer Zeit veröffentlichten Untersuchung gelangen Kehrmann unnd Micewicz[2]) nun doch zu dem Schluß, daß die Blaufärbung bei der Diphenylaminreaktion auf der Bildung des holochinoiden Sulfates des Diphenylbenzidins beruht, das sie sich aus intermediär gebildetem Tetraphenylhydrazin entstanden denken.



Den dunkelgrünen Niederschlag, der beim Zersetzen der nitritschwefelsauren Lösung mit Eis ausfällt, halten sie für ein halbchinoides Salz des Diphenylbenzidins und belegen diese Annahme durch Vergleichung seines nicht analysierten Platindoppelsalzes mit einer entsprechenden Verbindung, die aus einem durch direkte Oxydation von Diphenylbenzidin erhaltenen grünen Farbstoff gewonnen war. Immerhin erscheint für eine exakte Beweisführung die Reduktion des grünen Farbstoffs zum Diphenylbenzidin unumgänglich notwendig. Diese haben aber Kehrmann und Micewicz nicht durchgeführt, obwohl das Auftreten von Diphenylbenzidin unter den Reaktionsprodukten über die Konstitution des grünen Farbstoffs gar nichts aussagt, denn es war ja schon

[1]) Kadiera, B. **38**, 3575 [1905].
[2]) B. **45**, 2641 [1912].

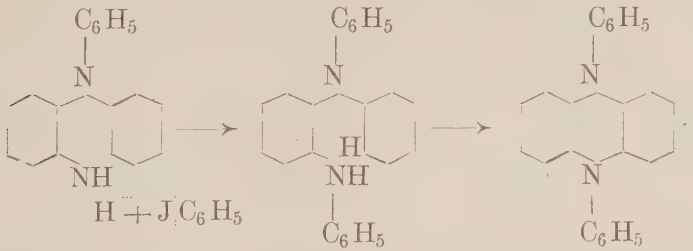
bekannt, daß das Tetraphenylhydrazin durch konzentrierte Schwefelsäure zum Benzidin umgelagert wird.

Wieland ist es nun vor kurzem gelungen, zu zeigen, daß sich Diphenylamin und Tetraphenylhydrazin bei der Oxydation in Eisessig und nachfolgenden Reduktion des entstandenen blauen Farbstoffs ganz verschieden verhalten. Während aus ersterem leicht Diphenylbenzidin in guter Ausbeute gewonnen wird, gibt letzteres nur sehr wenig neben anderen Stoffen, die wohl aus den bei der Säurespaltung des Hydrazins entstehenden Produkten durch Oxydation hervorgegangen sind. Dieser Unterschied macht es wahrscheinlich, daß das Tetraphenylhydrazin gar nicht als Zwischenprodukt bei der Diphenylaminreaktion auftritt. Ich werde an späterer Stelle noch einmal auf diesen Punkt zurückkommen. Es galt nun die Widersprüche zwischen der Erklärung von Kehrmann und Micewicz und den oben angedeuteten experimentellen Feststellungen aufzuklären.

I. Versuche zur Synthese des Diphenyldihydrophenazins.

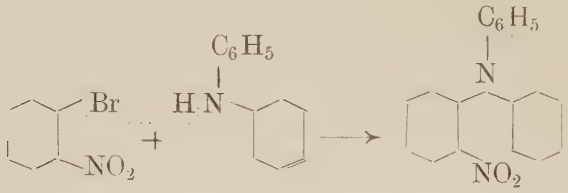
Es war sehr auffallend, daß der von Wieland und Lecher bei der thermischen Dissoziation von Tetraphenylhydrazin erhaltene Körper, welcher der Analyse und seinem Verhalten nach für Diphenyldihydrophenazin angesprochen wurde, in schwefelsaurer Lösung mit Oxydationsmitteln ebenfalls die blaue Farbreaktion gibt. Daher wurde versucht, die Konstitution dieser Verbindung durch einwandfreie Synthese sicherzustellen, leider nur mit geringem Erfolg.

Das noch unbekannte *o*-Aminotriphenylamin sollte nach Einführung eines Phenylrestes in die Aminogruppe durch Oxydation in das Phenazinderivat übergeführt werden.

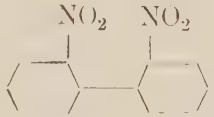


Alle Versuche, das *o*-Nitrotriphenylamin zu erhalten, schlugen jedoch fehl.

Sucht man Diphenylamin mit *o*-Bromnitrobenzol nach der Goldbergschen Synthese in Reaktion zu bringen



durch 25-stündiges Erhitzen in Nitrobenzol unter Zugabe von Kupferpulver als Katalysator und von Pottasche zum Neutralisieren des gebildeten Bromwasserstoffs, so entsteht neben wenig erfreulichen Schmieren als einziges krystallisiertes Produkt *o*-Dinitrobiphenyl,

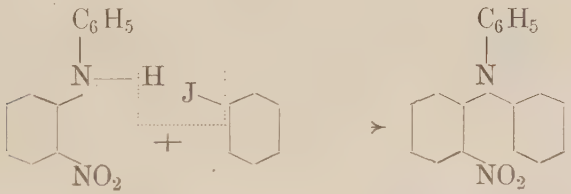


das von Ullmann[1]) durch Erhitzen von *o*-Bromnitrobenzol mit Kupferpulver direkt erhalten worden ist. An diesem Ergebnis ändert sich nur wenig, wenn man die Bildung von schmierigen Produkten durch kürzeres Erhitzen und Herabsetzen der Reaktionstemperatur, indem man in verdünnterer Lösung arbeitet, zu vermeiden sucht.

Da die Bildung der Triarylamine aus den sekundären Aminen mit Aryl-jodid viel leichter verläuft als mit Arylbromid[2]), wurde das *o*-Bromnitrobenzol durch die entsprechende Jodverbindung ersetzt. Zur Vermeidung der direkten Einwirkung des Kupfers auf das Jodnitrobenzol wurden nur 0.1 g Kupferbronze angewandt. Unerwarteterweise nahm aber die Bildung von *o*-Dinitrobiphenyl zu und war bedeutend größer, als der Kupfermenge entsprach. Es wurde festgestellt, daß 97.5 % des Gesamtjods abgespalten waren und als Jodid vorlagen. Das Kupfer konnte also an der Reaktion höchstens katalytisch beteiligt sein. Wahrscheinlich disso-

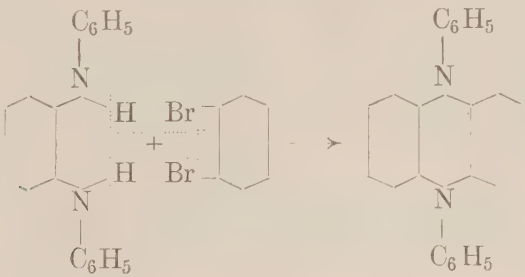
[1]) B. **34**, 2176 [1901].
[2]) Goldberg und Nimerovsky, B. **40**, 2448 [1907].

ziiert das *o*-Jodnitrobenzol in siedendem Nitrobenzol bereits, wie es ja auch beim Destillieren unter Atmosphärendruck (288°) schon Jod abspaltet. Das Jod scheint dann in irgend einer Weise oxydierend auf das Diphenylamin einzuwirken, wobei die asphaltartigen Produkte resultieren dürften. Es wurde noch versucht, als Lösungsmittel an Stelle von Nitrobenzol das um ca. 70° niedriger siedende Xylol zu verwenden und statt der Pottasche, die vielleicht auf das *o*-Jodnitrobenzol eine verseifende Wirkung ausgeübt haben konnte, geschmolzenes Natriumacetat. Unter diesen Bedingungen trat aber das *o*-Jodnitrobenzol überhaupt nicht in Reaktion, sondern wurde nach 20-stündigem Kochen zum größten Teil zurückgewonnen. Auch vom *o*-Nitrodiphenylamin ausgehend war es nicht möglich, mit Hilfe von Jodbenzol einen Phenylrest in die Imidogruppe einzuführen,

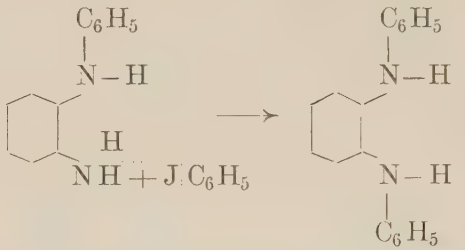


so daß die Darstellung von *o*-Nitrotriphenylamin aufgegeben werden mußte.

Ein zweiter Weg zum Diphenyldihydrophenazin, der einen Erfolg zu versprechen schien, führte über das *symm.* Diphenyl-*o*-phenylendiamin (*o*-Anilinodiphenylamin), das bei der Reaktionsfähigkeit der *o*-Phenylendiamine ziemlich leicht mit *o*-Dibrombenzol in Verbindung treten sollte.



Die Synthese des Diphenyl-*o*-phenylendiamins gelang mittels der Goldbergschen Reaktion[1]) aus *o*-Aminodiphenylamin und Jodbenzol.



Dagegen war es nicht möglich, das Diphenyl-*o*-phenylendiamin mit *o*-Dibrombenzol zum Diphenyldihydrophenazin zu vereinigen. Die Bildung von violettschwarzen Farbstoffen, die bei der Darstellung des Diphenyl-*o*-phenylendiamins schon sehr störend gewirkt und dort eine umständliche Reinigung notwendig gemacht hatte, trat hier in erhöhtem Maße in den Vordergrund, so daß aus dem Reaktionsgemisch nur schwarze, amorphe, zum Teil schmierige Massen erhalten werden konnten, die bei der ziemlich langwierigen Darstellung des Diphenyl-*o*-phenylendiamins eine weitere Bearbeitung unmöglich machten. Bei der großen Empfindlichkeit, die das bei der Selbstzersetzung des Tetraphenylhydrazins entstehende Azin gegenüber oxydierenden Einflüssen besitzt, ist es nicht verwunderlich, daß die versuchten Umsetzungen, die ihrer Natur nach kräftige Bedingungen brauchen, nicht zum Ziele geführt haben.

II. Einwirkung von Schwefelsäure auf Diphenylhydroxylamin.

Wie oben erwähnt wurde, löst sich das β,β-Diphenylhydroxylamin in konzentrierter Schwefelsäure mit einer intensiv blauen Farbe, die der bei der Diphenylaminreaktion auftretenden Färbung außerordentlich ähnlich sieht. Aus diesem Grunde war es von Interesse, das Verhalten des Diphenylhydroxylamins gegen starke Schwefelsäure zu studieren. Die Untersuchung bot gleichzeitig Gelegenheit, die von

[1]) Goldberg und Nimerovsky, B. **40**, 2452 [1907].

v. Baeyer vermutete Beziehung zwischen dem Triphenylcarbinol und dem Diphenylhydroxylamin in ihrer Reaktion mit konzentrierten Mineralsäuren experimentell zu prüfen.

Von vornherein ist zu bemerken, daß es nicht möglich war, festes Diphenylhydroxylamin direkt mit konzentrierter Schwefelsäure in Reaktion zu bringen. Selbst beim Eintragen der feingepulverten Substanz in die auf —21° abgekühlte Säure findet ziemlich heftige Verpuffung statt. Es wurde deshalb 77-prozentige Schwefelsäure verwendet, in der sich das Diphenylhydroxylamin bei entsprechender Vorsicht ruhig mit intensiv blauvioletter Farbe auflöst. Das erhaltene Produkt bestand zu ca. 70% aus Diphenylbenzidin; den Rest bildete ein grünschwarzer Körper, der sich als schwefelsäurehaltig erwies. Durch Befeuchten mit Ammoniak und Ausschütteln mit Äther ließ sich eine dunkelrote Farbbase daraus freimachen.

Die Bildung des Diphenylbenzidins dürfte in folgender Weise zu erklären sein: die Schwefelsäure bewirkt, daß aus dem Diphenylhydroxylamin intramolekular Wasser abgespalten wird:

Je zwei der entstehenden Reste vereinigen sich dann, wobei unter Anlagerung von Schwefelsäure das holochinoide Sulfat des Diphenylbenzidins entsteht:

Hierauf ist die Blaufärbung zurückzuführen.

Man könnte noch daran denken, daß ein Teil des Diphenylhydroxylamins zunächst bis zum Diphenylamin reduziert wird, und daß sich dieses dann mit noch unverbrauchtem Diphenylhydroxylamin zu Tetraphenylhydrazin kondensiert:

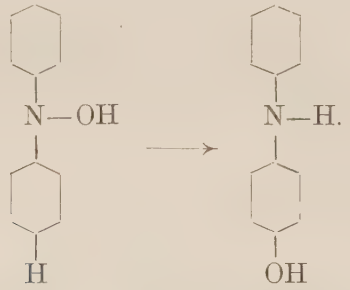
$$(C_6H_5)_2N-OH + H-N(C_6H_5)_2 = (H_5C_6)_2N-N(C_6H_5)_2 + H_2O,$$

welches darauf die Benzidinumlagerung erleidet[1]).

[1]) Wieland und Gambarjan, B. **39**, 1503 [1906].

Diphenylamin entsteht bekanntlich auch immer bei der Selbstzersetzung des Diphenylhydroxylamins. Eine einfache experimentelle Prüfung ergab aber, daß diese Erklärung nicht zulässig ist. Vom Standpunkt des Massenwirkungsgesetzes aus mußte nämlich ein Zusatz von Diphenylamin die Kondensation mit Diphenylhydroxylamin stark begünstigen, infolgedessen die Menge des entstehenden Tetraphenylhydrazins und daher auch die des Diphenylbenzidins zunehmen. Ein in diesem Sinne angestellter Versuch zeigte jedoch, daß sich die Menge des gebildeten Diphenylbenzidins nicht geändert hatte und das zugesetzte Diphenylamin praktisch vollständig zurückgewonnen wurde.

Um auch die Einwirkung von nicht mit Wasser verdünnter Schwefelsäure auf Diphenylhydroxylamin prüfen zu können, wurde es in möglichst wenig Eisessig gelöst, in stark gekühlte Schwefelsäure eingetropft. Die Reaktion verlief hier ganz anders als bei dem Versuch mit 77-prozentiger Säure. Diphenylbenzidin konnte nicht nachgewiesen werden, sondern das Reaktionsprodukt bestand zu ca. 50 % aus *p*-Oxydiphenylamin und der Rest aus Carbazol und einer geringen Menge hellgrünen Farbstoffs. *p*-Oxydiphenylamin ist mit Diphenylhydroxylamin isomer und sicher durch intramolekulare Umlagerung daraus entstanden:



Diphenylhydroxylamin erleidet also durch starke Schwefelsäure die analoge *p*-Aminophenolumlagerung wie Phenylhydroxylamin, das bekanntlich bei der technischen Darstellung von *p*-Aminophenol durch elektrolytische Reduktion von Nitrobenzol in konzentrierter Schwefelsäure als Zwischenprodukt entsteht[1]). Im Gegensatz hierzu konnte Aminophe-

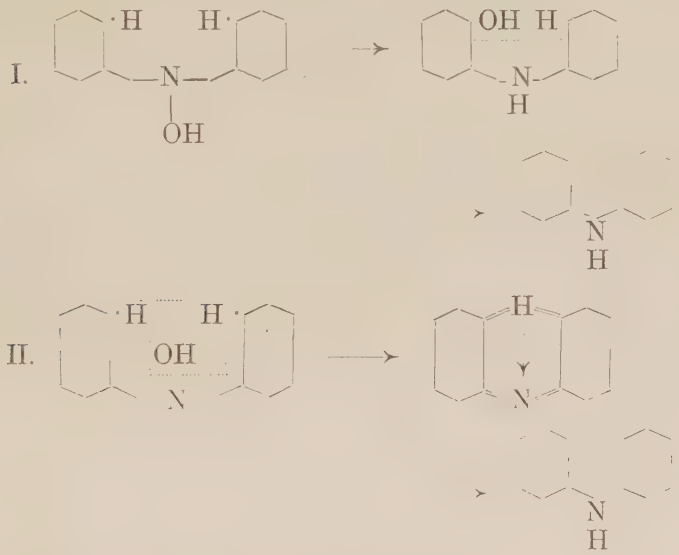
[1]) Gattermann, B. **26**, 1844 [1893].

nolumlagerung bei den substituierten Diphenylhydroxylaminen,

p-Nitrosodiphenylhydroxylamin und Dinitrodiphenylhydroxylamin

von Wieland und Gambarjan nicht beobachtet werden[1]).

Für die Bildung von Carbazol aus Diphenylhydroxylamin sind zwei Wege möglich:



Es kann also entweder zunächst durch intramolekulare Umlagerung *o*-Oxydiphenylamin entstehen, das dann durch Wasserabspaltung in Carbazol übergeht (I), oder es findet entsprechend wie bei dem vorigen Versuch zuerst Wasserabspaltung statt, jedoch nicht mit dem *p*-ständigen, sondern mit dem *o*-ständigen Wasserstoffatom, und das freie Radikal lagert sich dann durch Wanderung eines Wasserstoffatoms an den Stickstoff zu Carbazol um (II). Zur Entscheidung dieser Frage wurde das Verhalten von *o*-Oxydiphenylamin

[1]) B. **39**, 3038 [1906].

bei den nämlichen Versuchsbedingungen wie oben studiert. Dabei konnten 80 % des angewandten Amins unverändert zurückgewonnen werden. Der fehlende Anteil bildete braunschwarze Flocken und war wohl durch Oxydation aus *o*-Oxydiphenylamin hervorgegangen, wozu ja letzteres in hohem Grade neigt. Carbazol war nicht vorhanden. Die Frage über den Reaktionsmechanismus ist also auch hier zugunsten der freien Radikale zu entscheiden.

2. Einwirkung von Schwefelsäure auf *as*-Diphenylhydrazin.

as-Diphenylhydrazin gibt nach einer Beobachtung von Emil Fischer[1]) mit konzentrierter Schwefelsäure eine Blaufärbung, die der Diphenylaminnitrit-Reaktion sehr ähnlich sieht. Die Farbe wird im Verlauf einer halben Stunde stark grünstichig. Die Untersuchung der beim Zersetzen mit Eis erhaltenen Reaktionsprodukte gestattete einen Schluß zu ziehen, in welcher Weise die Einwirkung der Schwefelsäure auf das Hydrazin stattfindet. Neben Ammoniak fanden sich Diphenylbenzidin und *p*-Oxydiphenylamin vor, die ihre Entstehung wohl zweifellos intermediär gebildetem Diphenylhydroxylamin verdanken. Die Schwefelsäure hatte also in erster Phase eine einfache Hydrolyse des Hydrazins an der Stickstoffbindung bewirkt:

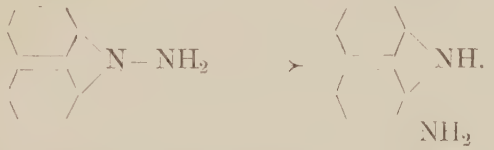
$$\begin{array}{c} H_2N - - N(C_6H_5)_2 \\ H\,HO \end{array}$$

und das dabei entstandene Diphenylhydroxylamin war dann weiter in dem oben eingehend erörterten Sinne verändert worden. Durch quantitative Bestimmung des Ammoniaks konnte festgestellt werden, daß ca. 60 % des Hydrazins in dieser Richtung gespalten worden waren. Es ist bemerkenswert, daß schon durch halbseitige Arylsubstitution die Bindung der Stickstoffatome im Hydrazin so geschwächt wird, daß kalte konzentrierte Schwefelsäure eine glatte Spaltung bewirkt. Weder Phenylhydrazin noch Hydrazobenzol können durch Mineralsäuren in dieser Weise zerlegt werden. In sehr geringer Menge ließ sich außerdem *o*-Aminodiphenylamin

---

[1]) A. **190**, 177 [1878].

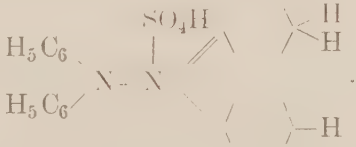
nachweisen. Es ist mit dem Diphenylhydrazin isomer und jedenfalls durch eine Art Semidinumlagerung daraus entstanden:



Auffallend ist, daß die Aminogruppe trotz unbesetzter *p*-Stellung die *o*-Stellung bevorzugt, während bei der entsprechenden, allerdings erst bei höherer Temperatur (200°) erfolgenden Umlagerung des Phenylhydrazins vorwiegend *p*-Phenylendiamin entsteht.

3. Einwirkung von Schwefelsäure auf Tetraphenylhydrazin.

Das Verhalten von Tetraphenylhydrazin gegen konzentrierte Schwefelsäure ist von H. Wieland und St. Gambarjan[1]) schon einmal eingehend untersucht worden. Sie fanden, daß Tetraphenylhydrazin beim Übergießen mit Schwefelsäure zunächst eine dunkelrote Färbung gibt, die aber bald in blau übergeht. Die vorübergehend auftretende Rotfärbung wird durch die Salzbildung des Hydrazins mit der Schwefelsäure hervorgerufen, und Wieland nimmt an, daß dabei chinoide Umlagerung erfolgt und ein Chinolimoniumsalz folgender Konstitution entsteht[2]):



Die blaue Farbe verschwand beim Zersetzen mit Eis unter Abscheidung eines graugrünen Niederschlages. Das Tetraphenylhydrazin hatte sich gleichzeitig in zweierlei Weise verändert. Einerseits hatte es zu ca. 60% Benzidinumlagerung erlitten, worauf das Auftreten von Diphenylbenzidin hin-

[1]) B. **39**, 1503 [1906].
[2]) B. **40**, 4262 [1907].

wies; andererseits war es an der Stickstoffbindung hydrolytisch gespalten worden, wobei Diphenylamin und Diphenylhydroxylamin entstanden sein mußten. Ersteres wurde nachgewiesen; von letzterem war es bei seiner großen Reaktionsfähigkeit nicht zu verwundern, daß es sich weiter verändert hatte unter Bildung eines dunkelgrünen Farbstoffes, der wohl ein höheres Oxydationsprodukt des Diphenylamins darstellt. Immerhin wäre es möglich gewesen, daß aus dem primär gebildeten Diphenylhydroxylamin auch Carbazol entstanden war, welches bei der Nähe der Schmelzpunkte und der violetten Fluorescenz der Lösungen leicht mit Diphenylbenzidin verwechselt werden konnte. Der Versuch wurde deshalb nochmals wiederholt unter möglichster Einhaltung der oben für die Bildung von Carbazol aus Diphenylhydroxylamin gefundenen Bedingungen. Doch wurden auch hier neben ca. 60 % Diphenylbenzidin nur Diphenylamin und ein grüner Farbstoff erhalten. Carbazol war nicht nachzuweisen. Die Benzidinbildung scheint also kinetisch so außerordentlich begünstigt zu sein, daß die Entstehung von Carbazol ganz zurücktritt. Damit ist auch bewiesen, daß das Diphenylbenzidin nicht ausschließlich aus dem Tetraphenylhydrazin durch Benzidinumlagerung entstanden sein kann, sondern zum Teil aus intermediär gebildetem Diphenylhydroxylamin durch Wasserabspaltung hervorgegangen sein muß.

4. Einwirkung von Schwefelsäure auf *as-p*-Ditolylhydrazin.

as-p-Ditolylhydrazin löst sich ähnlich wie das *as*-Diphenylhydrazin in konzentrierter Schwefelsäure intensiv blaugrün, doch ist diese Farbe bei gewöhnlicher Temperatur außerordentlich unbeständig. Innerhalb 20 Sekunden wird die Lösung grün, dann schnell immer gelbstichiger und nach ca. 1 Minute ist sie braun. Bei —15° bleibt die primäre blaugrüne Farbe ca. 1 Stunde bestehen. Die Untersuchung ergab, daß dabei die Schwefelsäure in analoger Weise wie beim Diphenylhydrazin hydrolytisch spaltend auf das Ditolylhydrazin einwirkt,

I. $(H_3C.C_6H_4)_2N-\underset{OH}{-}\underset{H}{-}NH_2$ II. $(H_3C.C_6H_4)_2N-\underset{H}{-}\underset{OH}{-}NH_2$.

denn es wurde festgestellt, daß ca. 55 % NH_2 aus dem Ditolylhydrazin in Form von Ammoniak abgespalten waren. Auf das andererseits entstandene Ditolylhydroxylamin ist wohl die blaugrüne, beim Stehen immer grünstichiger werdende Farbe der Lösung zurückzuführen, denn Ditolylhydroxylamin löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit grüner Farbe[1]). In welcher Richtung es sich aber weiter verändert hatte, konnte nicht aufgeklärt werden. Aus dem Reaktionsgemisch wurde neben viel Ditolylamin nur ein braunes, amorphes Pulver isoliert, das wegen seiner geringen Löslichkeit nicht umkrystallisiert werden konnte. Wahrscheinlich war es noch nicht einheitlich. Hydroxylamin war nicht bei der Reaktion entstanden, so daß eine Spaltung im Sinne der Formel II nicht stattgefunden zu haben scheint. Das Ditolylamin muß also aus dem Ditolylhydroxylamin entstanden sein und die Bildung des ersteren deutet darauf hin, daß ein Teil des Ditolylhydroxylamins den anderen oxydiert hat. Die Zersetzung nimmt also hier einen ganz anderen Weg als beim Diphenylhydroxylamin.

5. Einwirkung von Schwefelsäure und Salzsäure auf *p*-Tetratolylhydrazin.

Auch die Untersuchung der Spaltung des *p*-Tetratolylhydrazins durch konzentrierte Schwefelsäure begegnete großen Schwierigkeiten, da in der Hauptsache ähnliche amorphe Produkte erhalten wurden, wie bei der Ditolylhydrazinspaltung. Tetratolylhydrazin gibt mit konzentrierter Schwefelsäure eine auch bei gewöhnlicher Temperatur ca. 1 Stunde beständige prachtvolle, blauviolette Färbung. Nach dem Zersetzen des Reaktionsproduktes mit Eis konnten ca. 42 % — bezogen auf das angewandte Hydrazin — Ditolylamin gewonnen werden. Der Rest, der den Oxydationswert des Ditolylhydroxylamins besitzen mußte und wohl auch daraus entstanden sein dürfte,

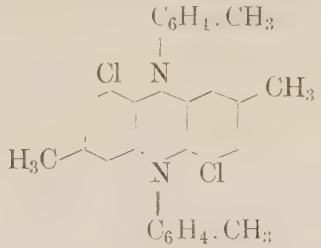
$$(H_3C.C_6H_4)_2N-\underset{II}{-}\underset{OH}{N}(C_6H_4.CH_3)_2$$

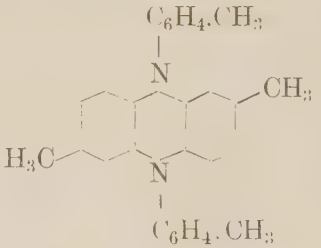
bildete ein braunschwarzes, amorphes Pulver, das sich als schwefelhaltig erwies und nicht zum Krystallisieren gebracht

[1]) Diss. A. Roseeu, S. 43 (München 1912).

werden konnte. In einer Lösung war das Tolazinspektrum[1]) sichtbar, bedeutendere Mengen von Ditolyldihydrotolazin wurden aber nicht gefunden.

Es wurde deshalb noch die Spaltung des Tetratolylhydrazins durch konzentrierte, wäßrige Salzsäure angesehen, wobei das Hydrazin in Benzol gelöst war. Die Lösung färbte sich beim Eintropfen in gekühlte Salzsäure prachtvoll dunkelviolett, doch ging die Farbe bald in braunrot über. Neben Ditolylamin wurden bei der Zersetzung noch geringe Mengen Dichlorditolyldihydrotolazin und Ditolyldihydrotolazin,





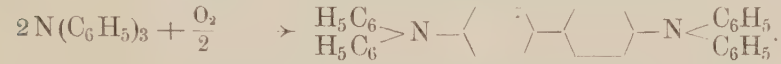
isoliert, welche Körper beide von Wieland zuerst bei der Spaltung des Tetratolylhydrazins in Chloroform durch ätherische Salzsäure erhalten worden sind[2]). In welcher Weise sich der Rest des Hydrazins (ca. 40 %) verändert hatte, konnte nicht festgestellt werden.

III. Die Oxydation des Triphenylamins.

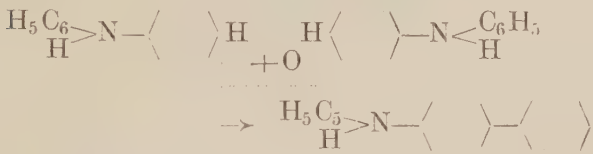
Ich habe bei der Besprechung der blauen Diphenylaminreaktion darauf hingewiesen, daß ein bedeutender Unterschied zwischen Diphenylamin und Tetraphenylhydrazin in ihrem Verhalten bei der Oxydation und nachfolgenden Reduktion besteht, welcher den Gedanken nahe legt, daß Tetraphenylhydrazin gar nicht als Zwischenprodukt bei der Diphenylaminreaktion auftritt. Eine wichtige Stütze erhält diese Ansicht durch die Beobachtung, daß Triphenylamin in konzentrierter schwefelsaurer Lösung mit Oxydationsmitteln dieselbe blaue Farbreaktion gibt wie Diphenylamin. Hier sind aber alle Wasserstoffatome am Stickstoff durch Phenylgruppen substituiert, so daß die Oxydation zweifellos direkt an dem *para*-ständigen Wasserstoffatom des einen Benzol-

[1]) Wieland, B. **41**, 3498 [1908].
[2]) B. **41**, 3487 [1908].

kerns angreift. In der Tat ließ sich durch vorsichtige Oxydation von Triphenylamin in Eisessig mit der berechneten Menge Natriumdichromat und nachfolgende Reduktion des zunächst entstandenen chinoiden Salzes das dem Diphenylbenzidin entsprechende Tetraphenylbenzidin gewinnen:



Es wird dadurch sehr wahrscheinlich, daß auch das Diphenylamin direkt zum Diphenylbenzidin oxydiert wird:



In vollem Einklang mit dieser Annahme steht das Verhalten des *p*-Ditolylamins:

Bei ihm ist Benzidinbildung nicht möglich und eine Farbreaktion, wie die besprochene, wäre nur schwierig zu verstehen. Eine Lösung von Ditolylamin in konzentrierter Schwefelsäure färbt sich auf Zusatz von Nitrit nur ganz schwach grün.

IV. Die Oxydation von *p*-Dianisylamin.

Im Gegensatz zum *p*-Ditolylamin gibt *p*-Dianisylamin in schwefelsaurer Lösung mit Nitrit eine Blaufärbung, obwohl auch hier sämtliche *p*-Stellungen der Benzolringe besetzt sind:

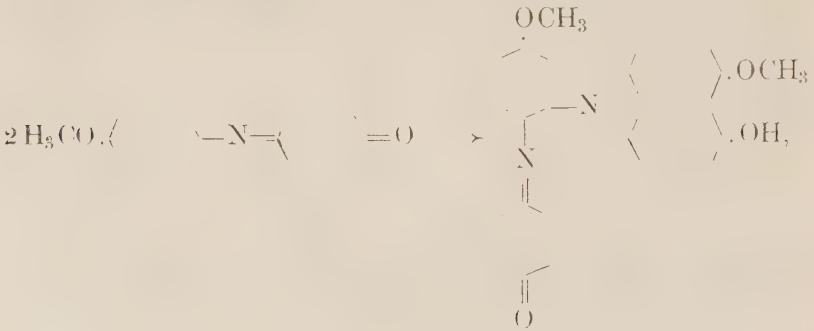
Es befindet sich damit im Widerspruch zu der oben entwickelten Theorie. Doch gelang es, wenigstens einen Einblick in den Verlauf dieser Reaktion zu bekommen, der diese Lücke der Theorie ausfüllt.

Dianisylamin gibt bei der Oxydation mit Kaliumpersulfat in Eisessig bei Gegenwart von wenig Schwefelsäure

einen schön krystallisierten indanthrenblauen Farbstoff. Von konzentrierter Schwefelsäure wird er mit intensiv blauer Farbe aufgenommen, in Wasser löst er sich merkwürdigerweise kirschrot. Alkali löst ultramarinblau, doch färbt sich die Lösung beim Neutralisieren wieder rot. Verdünnte Säuren bewirken schon in der Kälte nach kurzer Zeit Spaltung des Moleküls, ja selbst die wäßrige Lösung ist nach 10 Minuten vollkommen zersetzt. Aus diesem Grunde war es trotz zahlreicher Versuche nicht möglich, die Leukoverbindung des Farbstoffes durch direkte Reduktion zu erhalten.

Dagegen wurde festgestellt, daß bei der Spaltung des Farbstoffmoleküls Chinon austritt. Dieses gibt sich schon in der wäßrigen Lösung des Farbstoffs deutlich am Geruch zu erkennen und konnte sowohl durch Ausäthern in Form des metallisch glänzenden Chinhydrons als auch nach der Reduktion als Hydrochinon scharf identifiziert werden. Die Entstehung von Chinon bei der Spaltung des Farbstoffs zeigt an, daß bei der Oxydation eine Methylgruppe aus dem Dianisylamin abgesprengt wird. Wie bei ähnlichen von Wieland am Anisidin und Dimethylanisidin beobachteten Oxydationsreaktionen[1]) bildet sich wahrscheinlich als primäres Produkt ein chinoides Oxoniumsalz der Formel:

Der blaue Farbstoff entsteht dann wohl daraus durch Abspaltung von Methylsulfat und Vereinigung zweier Reste:

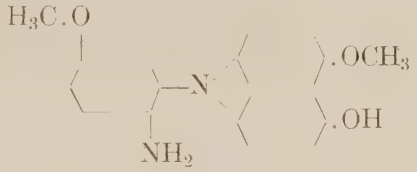


[1]) B. **43**, 712 [1910].

wobei noch zwei Moleküle Schwefelsäure angelagert werden. Wenigstens lassen Analyse und Eigenschaften den Farbstoff als das saure Sulfat des bimolekularen Anisylchinonmonimins erscheinen.

Die phenolische Hydroxylgruppe wird durch die Alkalilöslichkeit bewiesen. Da auch die Analyse und seine sonstigen Eigenschaften, vor allem die leichte Abspaltung von Chinon mit der obigen Formel in Einklang stehen, glaube ich letztere unter Vorbehalt hier aufstellen zu können.

Allerdings ist es nicht gelungen, das bei der Zersetzung neben Chinon zu erwartende Spaltstück



in reiner Form zu gewinnen. Bei mehreren in dieser Richtung angestellten Versuchen wurde nur ein stark gefärbtes, sehr autoxydables Öl erhalten. Wahrscheinlich wirkt das Chinon bei der Spaltung auf den anderen Teil oxydierend. Um diese Schwierigkeit zu umgehen, wurde dem Reaktionsprodukt sofort nach der Spaltung wäßrige, schweflige Säure zugesetzt. Diese Arbeitsmethode führte jedoch zu einem ganz unerwarteten Abbauprodukt, einem leicht zersetzlichen primären Amin, dem die Formel $C_{10}H_{13}NO_2$ zuzukommen scheint, das also nur noch einen Benzolkern enthalten kann. Die Bestimmung der Konstitution dieses Körpers ist mir nicht gelungen. Mit Sicherheit konnte nur eine primäre Aminogruppe nachgewiesen werden. Wenn somit die Entstehung dieser Base nicht restlos aufgeklärt werden konnte, so glaube ich doch durch meine Feststellungen den Widerspruch beseitigt zu haben, indem die blaue Farbreaktion des *p*-Dianisylamins scheinbar mit der Theorie stand.

Experimenteller Teil.

I. Die Selbstzersetzung des Triphenylmethyls in siedendem *o*-, *p*- und *m*-Xylol.

Die aus 35 g Triphenylchlormethan mittels Zink nach Gomberg erhaltene Triphenylmethyl-essigesterverbindung wurde in 50 g *o*-Xylol gelöst und unter Kohlendioxyd zu lebhaftem Sieden erhitzt. Nach dem Verdampfen des Essigesters wurde 4 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Bereits nach 3 Stunden war das Triphenylmethylspektrum verschwunden. Die Lösung blieb auch nach längerem Stehen an der Luft klar granatrot und schied keinen Niederschlag ab. Sie wurde nun auf dem Wasserbade im Vakuum möglichst vom Xylol befreit und der zähe, dunkelrote Rückstand in 25 ccm heißem Benzol gelöst. Beim Stehen über Nacht hatten sich große, gelbe Krystallnadeln und ein ebenso gefärbter, feiner Niederschlag abgeschieden (5.3 g).

Der gesamte Niederschlag wurde mit Gasolin verrieben, wobei 0.8 g eines weißen Pulvers ungelöst blieben. Durch Umkrystallisieren aus wenig Benzol, dann nochmals aus Alkohol konnte es in prächtig schillernden Flittern vom Schmp. 165—168° erhalten werden. Unter dem Mikroskop waren dünne, rechteckige, an den Ecken schräg abgeschnittene Blättchen zu sehen.

0.1048 g Sbst.: 0.3565 g CO_2, 0.0667 g H_2O.

$C_{27}H_{24}$. Ber. C 93.05, H 6.95.
Gef. » 92.78, » 7.12.

Die Substanz ist schwer löslich in Äther, Gasolin und Ligroin, leichter wird sie von heißem Alkohol aufgenommen,

sehr leicht von Benzol. Am besten läßt sie sich aus Alkohol umkrystallisieren. Im Vakuum kann sie, wie Tetraphenylmethan, unzersetzt destilliert werden. Der Körper zeigt keine Halochromie, sondern löst sich in konzentrierter Schwefelsäure farblos. Auf Zusatz eines Körnchens Bichromat färbt sich die Lösung intensiv gelb.

Der in Gasolin lösliche Teil des ursprünglichen gelben Niederschlags bestand der Hauptsache nach aus Triphenylmethan. Durch dreimaliges Umkrystallisieren aus Alkohol wurde es in sehr schönen farblosen, rechteckigen Tafeln erhalten vom Schmp. 91—93°. Die Mischprobe mit reinem Triphenylmethan ergab keine Depression.

Zur Gewinnung weiterer Mengen des Xylylkohlenwasserstoffs wurde die Benzolmutterlauge des ursprünglichen gelben Niederschlages mit viel Alkohol versetzt, wobei sie 4.1 g eines hellgelben, flockigen Niederschlages fallen ließ, der abgesaugt und mit Alkohol gewaschen wurde. Durch nochmaliges Lösen in Benzol und Zusatz von ein Viertel des Volumens Alkohol wurde er zunächst von amorphen Produkten getrennt und durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Alkohol in Form von schillernden Krystallblättchen vom Schmp. 164—168° erhalten.

Aus dem Eindampfrückstand der Mutterlauge der zweiten Krystallisation (8.7 g) wurden durch fraktionierte Destillation im Vakuum bei $^1/_2$ mm Druck noch 6.5 g fast reines Triphenylmethan und 1.2 g Xylylkohlenwasserstoff gewonnen. Im Kolben blieb ein dunkelrotes Harz zurück, dessen weitere Untersuchung als ergebnislos aufgegeben werden mußte.

Der Versuch mit *p*-Xylol wurde in der gleichen Weise und mit denselben Mengenverhältnissen angestellt, wie der mit *o*-Xylol. Die Lösung war nach dem Verkochen viel heller gefärbt. Auch die Aufarbeitung geschah genau so, wie oben mitgeteilt, so daß sich eine nochmalige Darstellung erübrigt. Der dabei gewonnene Kohlenwasserstoff unterschied sich von dem aus *o*-Xylol erhaltenen äußerlich nur wenig. Unter dem Mikroskop waren lange Prismen zu sehen. Er schmolz schärfer als der isomere Körper bei 158—159°. Die Analyse stimmt ebenfalls auf einen Kohlenwasserstoff der Formel $C_{27}H_{24}$.

0.1739 g Sbst.: 0.5921 g CO_2, 0.1080 g H_2O.

$C_{27}H_{24}$. Ber. C 93.05, H 6.95.
Gef. » 92.86, » 6.95.

Die Löslichkeitsverhältnisse sind dieselben wie beim *o*-Xylolkohlenwasserstoff, nur in Alkohol löst er sich bedeutend schwerer. Die Gelbfärbung mit Bichromat in konzentrierter schwefelsaurer Lösung gibt er ebenfalls wie Tetraphenylmethan.

Von den Zersetzungsversuchen, die ich mit Triphenylmethyl in anderen Lösungsmitteln unter Abschluß von Luft anstellte, sei zur Charakteristik nur der Versuch mit Metaxylol erwähnt. Das Triphenylmethyl wurde 2 Stunden in diesem Lösungsmittel unter Kohlendioxyd zum Sieden erhitzt und die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes einmal durch fraktionierte Krystallisation aus Methylalkohol, ein zweites Mal durch fraktionierte Destillation im Vakuum bei 10 mm Druck durchgeführt. Die Produkte der Reaktion, wie sie nach dem Wegdampfen des Lösungsmittels erhalten wurden, stellten einen zähen, orangegelben Sirup dar, der nur sehr schwierig und immer nur zu einem geringen Teil zur Krystallisation zu bringen war. Stets war darin ein lebhaft orangeroter, grün fluorescierender Stoff von außerordentlicher Lichtempfindlichkeit enthalten. Die Isolierung des Kohlenwasserstoffs von Ullmann und Borsum, dessen Entstehung ich oben angeführt habe, geschah in folgender Weise: Die bei der Destillation des Reaktionsproduktes zwischen 240—340° übergegangene Fraktion wurde mit Benzol angerieben und der ungelöste, farblose Rückstand abgesaugt. Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus siedendem Benzol, dem man soviel heißen Alkohol zusetzte, daß noch kein bleibender Niederschlag entstand, wurde der Körper in farblosen, rechteckigen, zum Teil lanzettförmig abgeschnittenen Täfelchen erhalten vom Schmp. 222 – 226°. Durch Mischprobe und Verhalten gegen konzentrierte Schwefelsäure (keine Halochromie) erwies er sich als identisch mit dem Kohlenwasserstoff von Ullmann und Borsum, *p*-Benzhydryltetraphenylmethan (Schmp. 225°).

II. Hydrierung von Triphenylmethyl und Triphenylmethylperoxyd.

40 ccm einer 7.5-prozentigen Lösung von Triphenylmethyl in thiophenfreiem Benzol wurden in der von Willstätter und Hatt beschriebenen Schüttelvorrichtung[1]) mit 0.2 g Palladiumschwarz[2]) und Wasserstoff geschüttelt. Um die Triphenylmethyllösung unter Ausschluß von Luft in die Birne einführen zu können, war an der letzteren ein seitliches Ansatzrohr angeschmolzen. In $1^1/_2$ Stunden wurden ca. 225 ccm Wasserstoff aufgenommen (t = 24°). Nach dieser Zeit war das Triphenylmethylspektrum verschwunden. Nun wurde vom Palladium abfiltriert und die Lösung auf dem Wasserbade eingeengt. Es konnten so 3 g Triphenylmethan erhalten werden, die durch einmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol auf den Schmp. 91—92° gebracht wurden.

Die Reduktion des Triphenylmethylperoxyds wurde in folgender Weise durchgeführt. Eine Suspension von 2.6 g reinem, aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisierten Triphenylmethylperoxyd in 50 ccm Eisessig, das zur Beseitigung von Spuren von Schwefelkohlenstoff — Vergiftung des Katalysators — mit Äther ausgezogen war, wurde mit 0.5 g Palladium bei gewöhnlicher Temperatur mit Wasserstoff geschüttelt. Es wurden ca. 8 ccm Gas in der Stunde absorbiert. Nach 22 Stunden wurde die Hydrierung unterbrochen, von Palladium und unangegriffenem Peroxyd abfiltriert und das Filtrat im Vakuum eingedampft. Es ließen sich so 0.57 g Triphenylmethan gewinnen, die aus Alkohol in langen, farblosen Nadeln vom Schmp. 92–93° krystallisierten. Mischprobe mit reinem Triphenylmethan schmolz ebenfalls bei 92°.

III. Triphenylmethyl und Diphenylketen.

Zu 30 ccm einer 7.5-prozentigen Triphenylmethyllösung in Benzol wurden 17 ccm einer 6.7-prozentigen Lösung von reinem Diphenylketen in Benzol unter Kohlendioxyd langsam zufließen gelassen und die orangegelbe Lösung in einen mit Kohlendioxyd gefüllten Kolben eingeschmolzen. Nach zwei-

[1]) B. **45**, 1471 [1912].
[2]) Wieland, B. **45**, 489 [1912].

tägigem Stehen war das Triphenylmethylspektrum noch sichtbar und verschwand auch nicht nach 10-stündigem Erhitzen auf 60—70°. Das Benzol wurde deshalb im Vakuum abdestilliert, wobei durch die Capillare Kohlendioxyd eingeleitet wurde, und das zurückbleibende, orangegelbe, sehr zähflüssige Öl in Äther gelöst und Wasser zugegeben. Dadurch wurde das Diphenylketen in Diphenylessigsäure übergeführt, deren Menge nun durch Titration bestimmt werden konnte. Vor der Titration wurde jedoch das Triphenylmethyl durch Hindurchblasen eines CO_2-freien Luftstromes in das Peroxyd verwandelt. Dieses wurde abgesaugt und nach einmaligem Umkrystallisieren aus Schwefelkohlenstoff in farblosen, sechsseitigen Tafeln vom Schmp. 184—185° erhalten. Die Ausbeute beträgt über 90 %, berechnet auf das angewandte Triphenylmethyl.

Das aus einer wäßrigen und einer Ätherschicht bestehende Filtrat des Peroxyds wurde mit überschüssiger *n*-Kalilauge ausgeschüttelt und die farblose, wäßrige Schicht nach dem Abtrennen von dem gelb gefärbten Äther mit $^n/_{10}$-Salzsäure zurücktitriert (Phenolphthalein).

Angewandt: 6.9 ccm *n*-KOH, entsprechend 69.0 ccm $^n/_{10}$-KOH.
Verbraucht: 39.6 ccm $^n/_{10}$-HCl.

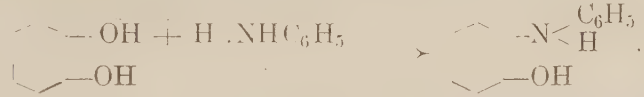
Daraus ergibt sich, daß 29.4 ccm $^n/_{10}$-KOH zum Neutralisieren der Diphenylessigsäure nötig waren, entsprechend 0.57 g Diphenylketen. Es konnten also nur 50 % des angewandten Ketens auf diese Weise bestimmt werden. Der Rest dürfte durch die von Spuren von Feuchtigkeit bewirkte Anhydridbildung der Titration entzogen worden sein.

Bei dieser Gelegenheit wurde die merkwürdige Beobachtung gemacht, daß Diphenylketen seine Farbe mit der Temperatur reversibel verändert. Kühlt man ein mit reinem Diphenylketen gefülltes zugeschmolzenes Gläschen in Eis-Kochsalz-Kältegemisch auf —20° ab, so wird die vorher orangegelbe Farbe stark gelbstichig. Erhitzt man daneben ein ebensolches Präparat im Glycerinbad auf 115°, so färbt es sich granatrot. Die Absorption im Gelb reicht bei dem gekühlten Keten bis 530 μμ, bei dem heißen bis 560 μμ. Läßt man dann beide Präparate wieder auf gewöhnliche Temperatur kommen, so sind die Färbungen vollkommen

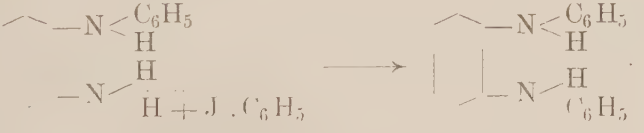
gleich. Der Sicherheit halber wurden die Gläser nun vertauscht und nochmals derselbe Versuch angestellt. Der Effekt war der gleiche wie vorher.

IV. Die Synthese des Diphenyl-*o*-phenylendiamins.

Die dem Diphenyl-*o*-phenylendiamin entsprechenden *m*- und *p*-Verbindungen sind von Calm bereits vor 30 Jahren durch Kondensation von Resorcin bezw. Hydrochinon mit Anilin erhalten worden[1]). Über Versuche in der *o*-Reihe berichtet Calm nichts. Dagegen hat A. Deninger Brenzcatechin mit Anilin bei Gegenwart von Chlorcalcium zu *o*-Oxydiphenylamin kondensiert[2]).



Ich versuchte nun in entsprechender Weise wie Calm unter Anwendung von Chlorcalcium und Chlorzink als Kondensationsmittel auch die zweite Hydroxylgruppe im Brenzcatechin mit Anilin in Reaktion zu bringen, erhielt jedoch nach 36-stündigem Erhitzen auf 200—210° im Einschlußrohr nur *o*-Oxydiphenylamin, das die von Deninger angegebenen Eigenschaften besaß. Dagegen gelang es, aus *o*-Aminodiphenylamin und Brom- oder besser Jodbenzol nach Goldberg das Diphenyl-*o*-phenylendiamin in reinem Zustand darzustellen.



5 g *o*-Aminodiphenylamin wurden mit 6 g Jodbenzol, 2 g ausgeglühter Pottasche und 0.1 g Naturkupfer C in 25 ccm Nitrobenzol 5 Stunden gekocht. Aus der dunkelviolett gefärbten Lösung wurde das Nitrobenzol und unverbrauchtes Jodbenzol mit Wasserdampf abdestilliert und der Rückstand in Äther aufgenommen. Verwendet man an Stelle des Jod-

[1]) B. **16**, 2786 [1883].
[2]) J. pr. [2] **50**, 89 [1894].

benzols Brombenzol, so löst sich das Reaktionsprodukt nur sehr unvollkommen in Äther. Die stark violett gefärbte Ätherlösung wurde zur Beseitigung der Farbstoffe je dreimal mit *n*-Salzsäure, 2-*n*. Natronlauge und schließlich mit *n*-Schwefelsäure durchgeschüttelt. Die Farbe des Äthers ging dabei in Rot über, während der salzsaure Auszug intensiv blau, der mit Natronlauge schwach rötlich und der mit Schwefelsäure hellgrün war. Nach dem Trocknen der Ätherlösung wurde das Chlorhydrat der Base mit ätherischer Salzsäure fraktioniert gefällt. Anfangs fielen noch dunkelblaue schmierige Produkte, dann ein hellgraues feinkrystallisiertes Pulver, das mit Äther gewaschen wurde (2 g). Es wurde dann mit Wasser zerlegt, die freie Base in Äther aufgenommen und der nach dem Verdampfen des Äthers hinterbleibende violette Rückstand zweimal aus Eisessig umkrystallisiert. Der Körper wurde so vollkommen farblos in anscheinend quadratischen Doppelpyramiden vom scharfen Schmp. 152.5° erhalten.

Ihrer Zusammensetzung und ihrem Verhalten gegen verdünnte Säuren und Alkalien nach muß die Substanz das gesuchte Diphenyl-*o*-phenylendiamin darstellen.

0.1457 g Sbst.: 0.4434 g CO_2, 0.0767 g H_2O. — 0.1476 g Sbst.: 0.4500 g CO_2, 0.0841 g H_2O. — 0.1458 g Sbst.: 13.9 ccm N (16°, 725 mm).

$C_{18}H_{16}N_2$.	Ber.	C 83.03,	H 6.20,	N 10.76.
	Gef.	» 83.00, 83.14,	» 5.89, 6.38,	» 10.74.

Die Substanz ist leicht löslich in Äther, ziemlich leicht in siedendem Gasolin, Alkohol und Eisessig, viel schwerer in der Kälte. In Wasser ist sie unlöslich. In konz. Schwefelsäure löst sich der Körper mit schwach hellblauer Farbe, doch dürfte dies auf eine Verunreinigung zurückzuführen sein. Nitritzusatz bewirkt sehr intensive grünstichige Blaufärbung. Eine essigsaure Lösung färbt sich auf Zusatz von Bichromat kräftig gelbgrün im Gegensatz zum Diphenyl-*p*-phenylendiamin, das in Essigsäure zunächst zum grünstichig blauen merichinoiden Salz oxydiert wird und auf Zusatz eines Tropfens konz. Schwefelsäure in das blaustichig rot gefärbte holochinoide Salz übergeht [1]).

[1]) Piccard, B. **46**, 1853 [1913].

V. Einwirkung von Schwefelsäure auf Diphenylhydroxylamin.

a) 77-prozentige Schwefelsäure.

2 g Diphenylhydroxylamin werden fein gepulvert unter kräftigem Umrühren in kleinen Portionen in 23 ccm 77-prozentige Schwefelsäure eingetragen, die auf — 20° gekühlt ist. Die Lösung färbt sich bald intensiv violett. Nachdem das Eintragen nach Verlauf einer halben Stunde beendigt ist — bei schnellerem Tempo tritt leicht Verpuffung ein —, bleibt die Lösung noch $^1/_4$ Stunde in der Kältemischung stehen und wird dann in dünnem Strahl auf Eis gegossen. Es fällt ein grünschwarzer Niederschlag aus, der abgesaugt, einmal mit verdünnter Schwefelsäure und dann gründlich mit Wasser gewaschen wird (1.55 g).

Das Filtrat des Niederschlags ist dunkelgrün gefärbt. Beim Abstumpfen mit Soda läßt es eine geringe Menge eines blaugrauen Niederschlags fallen, der sich als Diphenylamin erwies. Es wurde nachgewiesen durch Schmp. (54°), Mischprobe und die charakteristische fluorescierende Grünfärbung, die es in salzsaurer Lösung mit Eisenchlorid gibt. Das Diphenylamin dürfte seine Entstehung einer Nebenreaktion verdanken, da bei der Verpuffung beim Eintragen von Diphenylhydroxylamin in konz. Schwefelsäure Diphenylamingeruch auftritt. Es entsteht ja auch bei der Selbstzersetzung des Diphenylhydroxylamins.

Der grünschwarze Niederschlag wird mehrere Male mit Benzol ausgekocht, bis nichts mehr in Lösung geht. Es hinterbleiben 0.1 g eines dunkelgrünen Farbstoffs, aus dem sich eine rote Farbbase freimachen läßt. Auf ihre weitere Untersuchung mußte jedoch wegen zu geringer Substanzmengen verzichtet werden. Die benzolischen Lösungen sind carminrot gefärbt und zeigen stark violette Fluorescenz. Beim Erkalten scheiden sie einen glänzenden, grauvioletten Niederschlag aus, der abgesaugt, mit wenig Benzol gewaschen und aus Toluol umkrystallisiert wird: hellviolette glänzende Blättchen. Die Substanz zeigt die von Kadiera für Diphenylbenzidin angegebenen Eigenschaften[1]); ihre Lösung in Benzol

[1]) B. **38**, 3575 [1905].

fluoresciert schön violett, in konz. Schwefelsäure löst sie sich farblos, auf Zusatz einer Spur Nitrit tritt intensive Blaufärbung ein. In Eisessig löst sich der Körper ziemlich schwer. Ein Tropfen Bichromat färbt die Lösung blauschwarz, doch geht die Farbe nach einiger Zeit in gelbbraun über. Ferrichlorid bewirkt in der Eisessiglösung eine kräftige Grünfärbung. Die Substanz schmilzt bei 239°, die Mischprobe mit Diphenylbenzidin bei 238°. Kadiera gibt für den Schmp. 242° (korr.) an, Wieland und Gambarjan fanden ihn bei 232 – 234° (unkorr.).

Das Verhalten von Diphenylhydroxylamin gegen 77-prozentige Schwefelsäure bei Gegenwart von Diphenylamin wurde in folgender Weise geprüft. In die Suspension von 3.55 g Diphenylamin (0.02 Mol.) in 46 ccm 77-prozentiger Schwefelsäure, die auf — 20° abgekühlt war, wurden langsam 1.95 g Diphenylhydroxylamin (0.01 Mol.) feingepulvert eingetragen und das Reaktionsprodukt wie bei dem obigen Versuch weiter behandelt. Der beim Aufgießen auf Eis entstehende Niederschlag war ebenfalls grünschwarz und wurde 24 Stunden mit Äther und Wasser durchgeschüttelt. Es blieben 1.5 g ungelöst. Der Äther hinterließ nach dem Verdunsten an der Luft 3.4 g violette Krusten. Sie wurden wieder in wenig Äther aufgenommen, von einer geringen Menge ungelöstem Rückstand — er erwies sich als Diphenylbenzidin — abfiltriert und das Filtrat mit ätherischer Salzsäure gefällt. Diphenylaminchlorhydrat fiel als hellgrüner Niederschlag aus. Es wurde dann mit Äther und Wasser zerlegt, der Äther nach dem Trocknen durch Schütteln mit Tierkohle entfärbt, abgedunstet und die hinterbleibende Krystallmasse zweimal aus Gasolin umkrystallisiert: weiße Blätter vom Schmp. 54°, mit Diphenylamin gemischt, keine Depression. Der in Äther und Wasser unlösliche Rückstand (1.5 g) des grünschwarzen Niederschlags wurde mit siedendem Xylol extrahiert und so wie oben Diphenylbenzidin in schön krystallisierter Form erhalten.

b) Konzentrierte Schwefelsäure und Eisessig.

Eine Lösung von 2 g Diphenylhydroxylamin in 4 ccm Eisessig wird tropfenweise unter fortwährendem Umschütteln

zu 20 ccm auf — 20° gekühlte konz. Schwefelsäure gegeben. Nach 10 Minuten ist das Eintropfen beendet und die Lösung hat die blaue Farbe der Diphenylamin-Nitritreaktion angenommen. Sie bleibt noch 20 Minuten in der Kältemischung stehen und wird dann mit Eis zersetzt, wobei ein hellgrüner Niederschlag ausfällt. Er wird abgesaugt, mit verdünnter Schwefelsäure und mit Wasser gewaschen und schließlich im Vakuum über Schwefelsäure und Kali getrocknet (0.7 g). Das Filtrat des Niederschlags ist nur ganz schwach grün gefärbt.

Durch mehrmaliges Auskochen mit Benzol geht der hellgrüne Niederschlag fast ganz in Lösung. Es hinterbleiben nur 0.1 g eines dunkelgrün gefärbten Körpers. Die hellbraun gefärbten Benzollösungen fluorescieren prachtvoll violett, und beim Erkalten krystallisiert ein weißer Niederschlag aus. Er wird abgesaugt und aus Benzol umkrystallisiert: schöne weiße Tafeln, die bei 236—238° schmelzen. Von 230° an trat leichtes Sintern ein. Vom Diphenylbenzidin, dessen Schmelzpunkt ebenfalls bei 238° gefunden wurde und dessen Lösungen auch violett fluorescieren, unterscheidet sich die Substanz durch folgende Eigenschaften: sie ist in Benzol viel leichter löslich, gibt in konz. Schwefelsäure gelöst mit Nitrit keine Blaufärbung, sondern eine intensive Grünfärbung. Der Körper ist überhaupt viel weniger oxydierbar als Diphenylbenzidin, denn die Eisessiglösung färbt sich mit Bichromat nur schwach gelbgrün, mit Ferrichlorid und mit Brom hellgelb. Diphenylbenzidin gibt im ersteren Fall intensive Blaufärbung, in letzteren beiden Grünfärbung. Diese Reaktionen kennzeichnen den Körper als Carbazol. Die Mischprobe mit reinem Carbazol schmilzt ebenfalls bei 238°, die mit Diphenylbenzidin fängt bereits bei 180° an stark zu sintern und ist bei 205° klar geschmolzen.

0.0728 g Sbst.: 0.2288 g CO_2, 0.0394 g H_2O.

$C_{12}H_9N$. Ber. C 86.18, H 5.43.
Gef. » 85.72, » 6.06.

Das Filtrat des hellgrünen Niederschlags wird mit Soda abgestumpft, noch schwachsauer von dem geringen grünen Niederschlag abfiltriert und dann mit Soda alkalisch gemacht. Es fällt ein weißer, seidenglänzender Niederschlag aus, der nach einigem Stehen abgesaugt und mit Wasser gewaschen

wird (1 g). Auf dem Filter hat er einen silbernen Metallglanz mit rötlichem Stich. Er erwies sich als *p*-Oxydiphenylamin. Im Gegensatz zu Diphenylamin löst er sich in verdünnten Mineralsäuren, ferner in kalter Natronlauge mit heftigem Isonitrilgeruch [1]). Durch Auflösen in *n*-Salzsäure und Fällen mit Natriumacetat, dann durch Umkrystallisieren aus Benzol-Ligroin gereinigt, schmilzt die Substanz bei 70°, und die Mischprobe mit *p*-Oxydiphenylamin zeigt keine Depression.

0.1531 g Sbst.: 10.8 ccm N (19°, 720 mm).

$C_{12}H_{11}NO$. Ber. N 7.57. Gef. N 7.81.

Auch durch seine Farbreaktionen charakterisiert sich der Körper als *p*-Oxydiphenylamin. Die salzsaure Lösung gibt mit Ferrichlorid eine goldgelbe Färbung, die aber nach wenigen Sekunden wieder verschwindet: die Lösung wird farblos. Im Gegensatz hierzu gibt *o*-Oxydiphenylamin, das bei 68° schmilzt, eine Rotfärbung. In konz. Schwefelsäure löst sich die Substanz farblos, Nitritzusatz bewirkt Gelbfärbung.

Zur Entscheidung der oben erörterten Frage über den Reaktionsmechanismus bei der Bildung von Carbazol aus Diphenylhydroxylamin wurden 0.3 g *o*-Oxydiphenylamin in 1.5 ccm Eisessig gelöst und in 6 ccm konz. Schwefelsäure langsam eingetropft. Temperatur — 20°. Beim Zersetzen mit Eis fielen geringe Mengen eines braunschwarzen Niederschlags aus, die wohl auf Oxydation des Amins zurückzuführen sind. Das Filtrat wurde mit Soda neutral gegen Kongo gemacht, wobei sich ein weißer flockiger Niederschlag abschied (0.24 g). Er wurde aus Ligroin (Sdp. 70—80°) in Kohlendioxyd-Atmosphäre umkrystallisiert: Schmp. 67°. Die alkoholische Lösung färbte sich mit Ferrichlorid indigoblau. Nach kurzer Zeit wurde die Farbe dunkelcarminrot. Der Niederschlag war also unverändertes *o*-Oxydiphenylamin.

VI. Die Farbreaktion des *as*-Diphenylhydrazins mit konz. Schwefelsäure.

6 g frisch im Vakuum destillierte Diphenylhydrazinbase (Sdp.$_{10\,mm}$ 172—177°) wird tropfenweise unter kräftigem Um-

[1]) Calm, B. **16**, 2806 [1883].

rühren zu 40 ccm auf -16^0 gekühlte konz. Schwefelsäure gegeben. Nach einer halben Stunde läßt man die Temperatur auf $+20^0$ steigen und gießt die blaugrüne Lösung nach einer weiteren Viertelstunde auf eine Mischung von ca. 200 g Eis und Wasser. Es fallen blaugrüne Flocken aus, die abgesaugt und mit Wasser gewaschen werden (5 g).

Der dunkelgrüne Niederschlag ist schwefelsäurehaltig und wird daher zur Zerlegung von Sulfaten 24 Stunden auf der Maschine mit Äther und Wasser durchgeschüttelt. Der Niederschlag färbt sich dabei graublau, Wasser und Äther orangegelb mit schön violetter Fluorescenz. Der schwefelsäurefreie Niederschlag wird abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen im Vakuum wird er mehrere Male mit 30 ccm Xylol ausgekocht und heiß abgesaugt. Zuletzt bleiben nur noch 0.5 g eines blauschwarzen Farbstoffs ungelöst. Aus den Xylollösungen krystallisiert beim Erkalten Diphenylbenzidin aus, das nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Toluol bei 235 - 239° schmilzt. Die Mischprobe, sämtliche für diesen Körper angeführten Farbreaktionen und die Analyse stimmen damit überein.

0.1451 g Sbst.: 0.4556 g CO_2, 0.0810 g H_2O.

$C_{24}H_{20}N_2$. Ber. C 85.67, H 6.00.

Gef. » 85.63, » 6.25.

Aus der beim Ausschütteln des ursprünglichen dunkelgrünen Niederschlags mit Äther und Wasser erhaltenen Ätherlösung läßt sich eine weitere Menge Diphenylbenzidin isolieren, indem man die nach dem Verdunsten des Äthers hinterbleibenden rotbraunen Krusten zunächst mit Alkohol auskocht, dann den Rückstand mehrere Male aus Toluol umkrystallisiert.

Das schwach violett gefärbte Filtrat des beim Zersetzen des Reaktionsproduktes mit Eis erhaltenen dunkelgrünen Niederschlages wurde mit 60 g kalzinierter Soda stark abgestumpft, jedoch noch deutlich sauer reagierend ausgeäthert. In den Äther ging neben wenig *o*-Aminodiphenylamin die Hauptmenge des *p*-Oxydiphenylamins. Zur Entfernung der ersteren Base wurde die Ätherlösung mit 50 ccm *n*-Salzsäure ausgeschüttelt. Der Äther hinterließ nach dem Trocknen eine grauviolette Krystallmasse, die nach dem Umkrystalli-

sieren aus Benzol-Gasolin in farblosen Blättchen vom Schmp. 70° erhalten wurde und alle Eigenschaften des *p*-Oxydiphenylamins (Mischprobe, Reaktionen) besaß.

Nach weiterem Abstumpfen der ursprünglichen Lösung mit Soda bis zur beginnenden alkalischen Reaktion wurde mit Äther das *o*-Aminodiphenylamin herausgeschüttelt. Zuerst entfernte man durch Behandlung mit *n*-Natronlauge die Ätherlösung von einem darin gelösten violetten Farbstoff, trocknete und kochte nach dem Abdampfen des Äthers den Rückstand mehrere Male mit Gasolin aus. Nach dem Einengen krystallisierte aus dieser Lösung die Base aus. Sie besaß nach dem Umkrystallisieren aus Benzin den Schmp. 74—77°; eine Mischprobe mit reinem *o*-Aminodiphenylamin vom Schmp. 79° schmolz bei 75—78°. Mit Eisenchlorid gab die Lösung der Base in verdünnter Salzsäure die äußerst charakteristische, tief blutrote Farbreaktion, gefolgt von der Ausscheidung eines braunroten Niederschlags. Eine Probe von reinem *o*-Aminodiphenylamin verhielt sich bei der Kontrolle genau ebenso.

Die quantitative Bestimmung des Ammoniaks geschah in der Weise, daß 2 g Hydrazin genau so wie oben mit Schwefelsäure gespalten wurden. Die Mutterlauge des graugrünen Niederschlags wurde dann nahezu neutralisiert, filtriert und dreimal ausgeäthert. Aus der alkalisch gemachten Lösung wurde das Ammoniak abdestilliert.

Ber. 108.7 ccm $^1/_{10}$-*n*. NH_3.
Gef. 65.35 » » » .

VII. Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf Tetraphenylhydrazin.

5 g feingepulvertes Tetraphenylhydrazin wurden langsam in eine auf −15° abgekühlte Mischung von 27.5 ccm konz. Schwefelsäure und 6 ccm Eisessig eingetragen. Beim Aufgießen auf Eis, nach 1-stündigem Stehen in der Kältemischung, schied sich ein dunkelgrüner Niederschlag ab. Dieser wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und mit je 100 ccm Wasser und Äther 24 Stunden durchgeschüttelt. Dabei blieben 2.7 g ungelöst. Der Rückstand wurde dreimal mit siedendem Benzol extrahiert, dann ebenso oft mit sieden-

dem Xylol. Aus den Benzolextraktionen, die etwa vorhandenes Carbazol enthalten mußten, da es darin ziemlich leicht, Diphenylbenzidin aber verhältnismäßig schwer löslich ist, schied sich ein grauvioletter, krystallisierter Niederschlag ab. Er wurde aus Toluol umkrystallisiert und erwies sich als Diphenylbenzidin. Schmp. 236—239°. Auch eine durch Einengen der Mutterlaugen erhaltene Krystallisation bestand fast nur aus Diphenylbenzidin. Die Xylolextraktionen ließen beim Erkalten einen fast weißen Niederschlag fallen, der aus Toluol umkrystallisiert wurde: ebenfalls Diphenylbenzidin.

Die beim Ausschütteln des grünen Niederschlags erhaltene Ätherlösung mußte die Hauptmenge des Diphenylamins, etwas Diphenylbenzidin und event. Carbazol enthalten. Sie wurde zur Trockne verdunstet, der Rückstand mit kaltem Alkohol verrieben und von Ungelöstem (0.8 g) abgesaugt. Der Alkohol hinterließ nach dem Verdunsten 0.9 g Diphenylamin, das nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Gasolin scharf bei 54° schmolz. Die Mischprobe zeigte keine Depression. Der in Alkohol unlösliche Teil wurde zunächst dreimal mit wenig Benzol ausgekocht und dann aus Toluol umkrystallisiert: reines Diphenylbenzidin vom Schmp. 240°.

Wenn die Benzollösungen Diphenylbenzidin und Carbazol neben einander enthielten, so mußten sich die beiden Körper auf Grund ihres verschiedenen Verhaltens gegen ätherische Salzsäure — Diphenylbenzidin bildet ein Chlorhydrat, Carbazol aber nicht — von einander trennen lassen. Wie ein unten angeführter Kontrollversuch zeigt, liefert diese Methode in der Tat brauchbare Resultate. Die Benzollösungen wurden mit ätherischer Salzsäure versetzt. Es fiel ein grüner Niederschlag, von dem nach einer Stunde abgegossen wurde. Dann wurde die Salzsäure aus dem Benzol mit Wasser ausgeschüttelt, mit Chlorcalcium getrocknet und das Benzol verdunstet. Es hinterblieb wenig gelbbraunes Öl: Carbazol ließ sich nicht isolieren.

Das wäßrige Filtrat des ursprünglichen dunkelgrünen Niederschlags schied beim Abstumpfen mit Soda eine grauweiße Krystallisation ab (0.35 g), die durch Umkrystallisieren aus Gasolin unter Zusatz von etwas Tierkohle rein erhalten werden konnte. Es war Diphenylamin, Schmp. 53—54°.

Trennung von Diphenylbenzidin und Carbazol.

Je 0.1 g der beiden Substanzen wurden zusammen in 100 ccm Benzol gelöst und die Lösung mit ätherischer Salzsäure im Überschuß versetzt und 1 Stunde stehen gelassen. Es fiel ein weißer Niederschlag aus, der sich bald zusammenballte und gelb wurde. Nach dem Absaugen wurde aus dem Filtrat die Salzsäure durch Ausschütteln mit Wasser entfernt, die Benzollösung mit Chlorcalcium getrocknet und das Lösungsmittel an der Luft verdunstet. Es blieben weiße Krystalle zurück (0,12 g), die nach einmaligem Umkrystallisieren aus Benzol bei 237—238° schmolzen. Die Mischprobe mit Carbazol schmolz ebenfalls bei 238°, mit Diphenylbenzidin bei 205°.

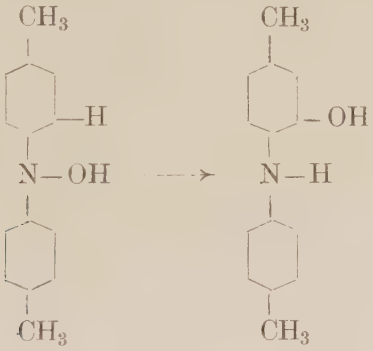
VIII. Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf *as-p*-Ditolylhydrazin.

9 g feingepulvertes Ditolylhydrazin wurden langsam in 54 ccm auf — 15° abgekühlte konzentrierte Schwefelsäure eingerührt. Nachdem die Lösung je eine halbe Stunde in der Kältemischung und bei gewöhnlicher Temperatur gestanden hatte, wobei ihre Farbe von blaugrün in gelbbraun übergegangen war, wurde mit 250 g Eis zersetzt. Es fiel ein rotbrauner Niederschlag aus, der abgesaugt und mit Wasser gewaschen wurde. Das hellgelb gefärbte Filtrat ließ beim Abstumpfen mit Soda 0.5 g eines fleischfarbenen Niederschlags fallen, der durch einmaliges Umkrystallisieren aus 90-prozentigem Alkohol in schneeweißen langen Nadeln erhalten und durch Schmp. (79°), Mischprobe und Verhalten einer Lösung in konzentrierter Schwefelsäure gegen Nitrit (keine Färbung) als reines Ditolylamin identifiziert wurde. Das Filtrat dieses Niederschlags wurde noch schwachsauer und dann sodaalkalisch ausgeäthert; doch enthielten die Ätherauszüge nur geringe Mengen öliger Produkte.

Der etwas schmierige rotbraune Niederschlag (6.5 g) wurde zunächst 24 Stunden mit je 100 ccm Äther und Wasser durchgeschüttelt, wobei er bis auf 0.4 g in Lösung ging. Der ungelöste Teil stellte nach dem Absaugen, Waschen mit Äther und Wasser und Trocknen ein dunkelbraunes amorphes Pul-

ver dar, das sich in konzentrierter Schwefelsäure mit gelbbrauner Farbe löst, die durch Zusatz von Nitrit grünstichig wird. Die Substanz ist in allen Lösungsmitteln außerordentlich schwer löslich und konnte nicht zum Krystallisieren gebracht werden. Sie dürfte ein hochmolekulares Kondensationsprodukt des Ditolylhydroxylamins darstellen.

Die beim Schütteln des rotbraunen Niederschlags mit Äther und Wasser erhaltene Ätherschicht wurde nach dem Trocknen eingedampft und hinterließ eine rotbraune schmierige Masse (5.7 g). Um zu sehen, ob diese einen aminophenolartigen Körper enthielt, der entsprechend wie bei der Diphenylhydrazinspaltung durch Umlagerung des intermediär gebildeten Hydroxylamins entstanden sein konnte,



wurde ein kleiner Teil der braunen Masse in Äther gelöst und die Lösung mit verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt. Die wäßrige Lösung ließ jedoch beim Neutralisieren mit Essigsäure keinen Niederschlag fallen und auch Brom bewirkte nur eine ganz schwache Gelbfärbung. Die Hauptmenge wurde deshalb gleich mit Gasolin verrieben und aus der Gasolinlösung 2.4 g nicht ganz reines Ditolylamin gewonnen. Der in Gasolin unlösliche Teil bildete eine braunschwarze harzige Masse, die nicht zum Krystallisieren gebracht werden konnte.

Zur Ammoniakbestimmung wurden 1.63 g Ditolylhydrazin, wie beschrieben, zersetzt. Sie lieferten 42.0 ccm $^n/_{10}$-NH_3, während sich 76.9 ccm berechneten.

IX. Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure und von Salzsäure auf *p*-Tetratolylhydrazin.

a) Konzentrierte Schwefelsäure.

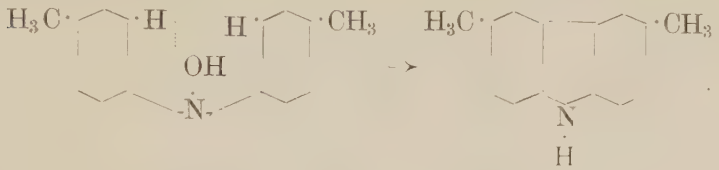
3 g Tetratolylhydrazin wurden fein gepulvert unter Umrühren in 20 ccm konzentrierter Schwefelsäure eingetragen, bei — 15°. Die blauviolette Lösung blieb noch eine halbe Stunde in der Kältemischung, darauf 1 Stunde bei gewöhnlicher Temperatur stehen und wurde dann mit Eis zersetzt, wobei ein graugrüner Niederschlag ausfiel. Er wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Aus dem hellgrünen Filtrat schieden sich beim Abstumpfen mit Soda 0.28 g Ditolylamin ab. Schmelzpunkt nach einmaligem Umkrystallisieren aus 90-prozentigem Alkohol 80°, Mischprobe ebenso. Aus dem Filtrat dieses Niederschlags ließ sich nach dem Neutralisieren mit Soda durch Ausäthern nichts mehr extrahieren.

Der graugrüne Niederschlag, der wie beim Ditolylhydrazinversuch etwas schmierig war, wurde zunächst 24 Stunden mit Äther und Wasser durchgeschüttelt. Dabei blieben 0.8 g braunschwarzes amorphes Pulver ungelöst, dem sich durch Auskochen mit Xylol noch etwas Ditolylamin entziehen ließ. Nach dem Auskochen der Substanz mit Eisessig oder Alkohol und Filtrieren war in dem Filtrat das Tolazinspektrum[1]) zu sehen, doch konnten nur ganz geringe Mengen Ditolyldihydrotolazin entstanden sein. Der Körper war schwefelhaltig. Seine Schwerlöslichkeit machte das Umkrystallisieren unmöglich.

Die beim Durchschütteln des graugrünen Niederschlags mit Äther und Wasser erhaltene Ätherlösung hinterließ beim Eindunsten 0.98 g rötlichweiße Krusten, die in der Hauptsache aus reinem Ditolylamin bestanden. Da sie sich jedoch in organischen Lösungsmitteln mit grüner Fluorescenz lösten, wurde der Versuch gemacht, ein etwa in geringen Mengen vorhandenes Carbazolderivat von Ditolylamin zu trennen. Ersteres konnte durch intramolekulare Wasserabspaltung, wie

[1]) B. **41**, 3487 [1908].

sie schon beim Diphenylhydroxylamin beobachtet wurde, aus Ditolylhydroxylamin entstanden sein.



Das zu erwartende 3.6-Dimethylcarbazol ist bereits von Täuber und Löwenherz[1]) erhalten und beschrieben worden, doch machen diese Autoren keine Angaben betreffend Fluorescenz der Verbindung. Eine Trennung des Carbazols von Ditolylamin hätte sich mit Hilfe ihres verschiedenen Verhaltens gegen ätherische Salzsäure durchführen lassen müssen, da die Carbazole keine Chlorhydrate bilden können. Zu diesem Zwecke wurde der gesamte Niederschlag in Äther gelöst und mit ätherischer Salzsäure versetzt 12 Stunden stehen gelassen, die klare Ätherlösung abgegossen, die Salzsäure daraus durch zweimaliges Ausschütteln mit Wasser entfernt und der Äther verdunstet. Es hinterblieb fast reines Ditolylamin vom Schmp. 78°. Auch das ausgefällte Chlorhydrat lieferte beim Zersetzen mit Äther und Wasser ein Produkt, das hauptsächlich aus Ditolylamin betand und bei 76° schmolz. Der Urheber der grünen Fluorescenz konnte nicht aufgefunden werden und scheint eine geringe Verunreinigung zu sein.

b) Salzsäure.

Zur Untersuchung der Spaltung des Tetratolylhydrazins durch wäßrige Salzsäure wurde eine Lösung von 3 g Hydrazin in 20 ccm Benzol unter Umschütteln in 30 ccm mit Eis gekühlte 38-prozentige Salzsäure eingetropft. Nach $^3/_4$-stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wurde die braunrote Lösung mit Eis zersetzt, wobei, von einer geringen Menge dunkelbrauner Schmieren abgesehen, alles in Lösung blieb. Die dunkelbraun gefärbte Benzolschicht wurde von der grünen wäßrigen Schicht getrennt und die letztere nochmals mit Benzol ausgeschüttelt. Die vereinigten Benzollö-

[1]) B. **24**, 1035, 2598 [1891].

sungen wurden dann zweimal mit Wasser durchgeschüttelt, mit Chlorcalcium getrocknet und eingedampft. Es hinterblieben 1.6 g dunkelbraune Krystallkrusten, denen mittels Gasolin 1.4 g unreines Ditolylamin entzogen werden konnten. Der unlösliche Rückstand bildete ein braunrotes Pulver, das zur Reinigung zunächst mit Äther verrieben, dann aus Xylol umkrystallisiert wurde. Die Lösung fluorescierte leuchtend grün. Die Substanz wurde so in zinnoberroten vierseitigen Prismen erhalten, die bei 360° noch nicht schmelzen und mit dem Dichlorditolyldihydrotolazin identisch sind. Das Chlor wurde nachgewiesen.

Die dunkelgrün gefärbte wäßrige Schicht zeigte sehr kräftig das Tolazinspektrum. Durch Zusatz von Zinkstaub wurde das nicht hydrolysierbare Tolazoniumchlorid nach der Methode von Wieland zerlegt und so 0.25 g ziemlich reines Rohprodukt erhalten, das nach einmaligem Umkrystallisieren aus Benzol-Alkohol den richtigen Schmp. 269° des Tolazins zeigte. In Eisessig war die Substanz in der Kälte wenig löslich, beim Erhitzen färbte sich die Lösung dunkelgrün.

X. Darstellung von Tetraphenylbenzidin.

Tetraphenylbenzidin erhält man durch vorsichtige Oxydation von Triphenylamin und darauf folgende Reduktion des zunächst entstehenden chinoiden Salzes.

2.5 g Triphenylamin[1]) werden in 140 ccm warmem Eisessig gelöst und zu der durch Eiswasser wieder fast zum

---

[1]) Triphenylamin ist durch die von Goldberg und Nimerovsky, B. **40**, 2452 [1907], angegebene Methode — Einwirkung äquimolekularer Mengen von Jodbenzol auf Diphenylamin in Nitrobenzol bei Gegenwart von Kupferpulver und Pottasche — verhältnismäßig leicht zugänglich geworden. Sie geben die Ausbeute an Rohprodukt vom Schmp. 122° zu 47 % an. Eine bessere Ausnützung des relativ kostspieligen Jodbenzols läßt sich erzielen, wenn man entsprechend dem Massenwirkungsgesetz das Diphenylamin in einem Überschuß von 50 % der Theorie anwendet und nicht nur 12, sondern 30 Stunden erhitzt. Ich erhielt die Substanz so nach einmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig, der dem Alkohol nach den Angaben von Wieland, B. **40**, 4268 [1907], vorzuziehen ist, da er eine viel wirksamere Reinigung bewirkt, vollkommen farblos vom Schmp. 125°. Die Ausbeute an reinem Produkt betrug bei mir 58 %, berechnet auf das Jodbenzol.

Erstarren abgekühlten Lösung, aus der aber kein Triphenylamin wieder ausgefallen sein darf, die gekühlte Lösung von 1.01 g Natriumbichromat in wenig Wasser und Eisessig langsam zufließen gelassen. Die Lösung färbt sich zunächst dunkelgrün, dann blau, gleich darauf dunkelbordeauxrot und geht schließlich nach ca. 2 Minuten in ein saftiges Grün mit bräunlichem Stich über. Jetzt wird Zinkstaub zugegeben, wodurch die grüne Lösung des holochinoiden Salzes des Tetraphenylbenzidins zunächst die gelbbraune Farbe des merichinoiden Salzes annimmt und nach 3 Minuten langem Schütteln dann momentan in graugrün umschlägt. Nach kurzer Zeit ist das Tetraphenylbenzidin, das in Eisessig schwer löslich ist, auskrystallisiert und wird mit dem Zinkstaub abgesaugt. Der Niederschlag wird zunächst mit wenig Eisessig, dann mit 95-prozentigem Alkohol, mit Wasser und endlich wieder mit Alkohol gewaschen und sofort im Vakuum getrocknet. Beim Waschen muß sehr schnell verfahren werden, vor allem darf man keine Luft durch den Niederschlag hindurchsaugen, da sich der Zinkstaub sonst stark erwärmt. Nach dem Trocknen wird der Zinkstaub zunächst mit 10 ccm kaltem Chloroform ausgezogen, worin Tetraphenylbenzidin leicht löslich ist. Das Chloroform färbt sich sofort tief dunkelbraun mit violetter Fluorescenz. Dann wird abgesaugt und nochmals mit mehr Chloroform extrahiert, wobei ein bedeutend reineres Produkt gewonnen wird. Zur Entfernung von Zinkacetat werden die beiden Chloroformlösungen zweimal mit verdünnter Salzsäure durchgeschüttelt, dann je einmal mit Sodalösung und Wasser. Nach dem Trocknen mit Chlorcalcium scheiden sich beim Eindunsten an der Luft dunkelbraune Krusten ab. Zur weiteren Reinigung werden diese zunächst mit Äther verrieben, dann mit wenig Benzol ausgekocht und schließlich durch Lösen in heißem Benzol und Zugabe von siedendem Alkohol, solange noch kein bleibender Niederschlag entsteht, umkrystallisiert. Man erhält das Tetraphenylbenzidin so in schwachgelb gefärbten Blättchen, die selbst nach sechsmaligem Umkrystallisieren in der angegebenen Weise diese Farbe nicht verlieren, so daß man annehmen muß, daß das Tetraphenylbenzidin eine schwach gelbe Farbe besitzt. Die Ausbeute betrug 42 % der Theorie.

Zur Analyse wurde die Substanz bei $^1/_2$ mm Druck bei 60° getrocknet, doch ist es nicht ganz leicht, richtige Resultate zu erhalten.

0.1875 g Sbst.: 0.6041 g CO_2, 0.1019 g H_2O. — 0.1722 g Sbst.: 0.5568 g CO_2, 0.0955 g H_2O. — 0.1770 g Sbst.: 9.05 ccm N (18.5°, 721 mm).

$C_{36}H_{28}N_2$. Ber. C 88.48, H 5.78, N 5.74.
Gef. » 87.87, 88.19, » 6.08, 6.20, » 5.67.

Tetraphenylbenzidin löst sich leicht in Chloroform, ziemlich leicht in Benzol, Acetylentetrachlorid und heißem Toluol, schwerer in Essigester und kaltem Toluol, sehr schwer in Alkohol, Äther, Aceton und Eisessig. Alle Lösungen in organischen Solvenzien zeichnen sich durch prachtvoll violette Fluorescenz aus, die viel stärker ist als beim Diphenylbenzidin. Es schmilzt bei 226°. Die Lösung in Essigsäure färbt sich auf Zusatz von Bichromat braunstichig gelb unter Bildung des merichinoiden Salzes; durch weiteren Zusatz von Bichromat wird die Farbe intensiv blaugrün-holochinoides Salz[1]). Das letztere bildet sich sofort, wenn man die Oxydation nicht in Eisessig, sondern in konzentrierter Schwefelsäure vor sich gehen läßt.

XI. Darstellung des blauen Farbstoffes aus *p*-Dianisylamin, Spaltung und Reduktion.

6 g reines *p*-Dianisylamin werden in 240 ccm Eisessig gelöst und nach Zusatz von 4.5 ccm konz. Schwefelsäure und 7.2 g feingepulvertem Kaliumpersulfat eine Stunde lang auf der Maschine geschüttelt. Die Lösung färbt sich nach wenigen Minuten blaugrün, allmählich dunkelrot. Dann wird vom Persulfat, Sulfat und einer geringen Menge eines blauschwarzen Niederschlags abgesaugt, mit Eisessig nachgewaschen und das Filtrat mit Äther versetzt (ca. 300 ccm), bis beim Reiben der blaue Farbstoff auszukrystallisiren beginnt. Dieser wird nach 3-stündigem Stehen abgesaugt, mit Äther bis zum Verschwinden des Essigsäuregeruches gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure und Kali getrocknet. Man erhält so einen schön krystallisierten indanthrenblauen Farbstoff, Ausbeute 3 g.

[1]) J. Piccard, B. 46, 1845 [1913].

Eine Stickstoff- und Schwefelbestimmung deutet darauf hin, daß in dem Farbstoff ein Polymeres des oben eingehend erörterten Chinonmoniminderivates vorliegt, in welchem noch je ein Schwefelsäuremolekül auf jeden Dianisylaminrest salzartig gebunden ist.

0.1674 g Sbst. (im Vak. bei 1 mm getr.): 6.40 ccm N (15°, 721 mm). — 0.3022 g Sbst.: 0.2482 g $BaSO_4$.

$C_{13}H_{13}O_6NS$. Ber. N 4.50, S 10.31.
Gef. » 4.30, » 11.28.

Es ist zu bemerken, daß die Substanz schwer in ganz reinem Zustand zu erhalten ist, da man sie wegen der großen Zersetzlichkeit ihrer Lösungen nicht umkrystallisieren kann.

Um zu bestimmen, welcher Teil des Gesamtschwefels salzartig als SO_4H_2, wieviel etwa als Sulfogruppe gebunden ist, wurde eine gewogene Menge des blauen Farbstoffes in 100 ccm Alkohol gelöst, mit überschüssigem Natriumäthylat zersetzt und die Lösung mit Wasser verdünnt. Dann wurde mit Salzsäure angesäuert, der Alkohol abdestilliert, die braunrote Lösung filtriert und im Filtrat die Schwefelsäure mit Chlorbarium gefällt.

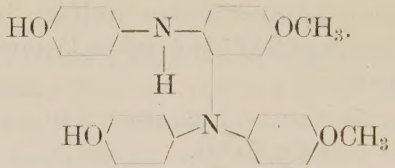
0.2618 g Sbst.: 0.2233 g $BaSO_4$

Gef. S 11.72.

Der gesamte Schwefel ist also im Farbstoff salzartig gebunden.

Der Farbstoff hat die merkwürdige Eigenschaft, in Substanz und in Lösung ganz verschieden gefärbt zu sein. Das Pulver ist mattblau, die Lösungen in Wasser oder Alkohol sind kirschrot. Er ist in Alkohol leicht, in Wasser mäßig leicht löslich, in indifferenten Solvenzien ist er unlöslich Die Lösungen werden nach kurzer Zeit braun und sind dann zersetzt; dabei tritt Chinon auf. Von Alkalien, auch schon von Soda wird er mit leuchtend blauer Farbe aufgenommen, beim Ansäuern kehrt die kirschrote Färbung wieder. Wenn man die frisch bereitete wäßrige Lösung unter Kühlung vorsichtig mit Zinkstaub und Eisessig, Zinnchlorür und Salzsäure, schwefliger Säure oder Hydrosulfit und Alkali reduziert, erhält man die Leukobase, die aber außerordentlich oxydabel und zersetzlich ist und darum nicht rein gewonnen

wurde; da sie leicht wieder in den Farbstoff zurückgeht, dürfte ihr die Konstitution



zu geben sein. Läßt man die Reduktion der Spaltung folgen, so lassen sich neben Hydrochinon etwa 15% der erwähnten nicht aufklärbaren Base isolieren.

10 g Farbstoff werden in 2 l Wasser ca. 10 Min. lang geschüttelt, worauf man von einem unlöslichen schwarzen, metallisch glänzenden Rückstand abfiltriert (0.9 g). Im Filtrat ist der Farbstoff jetzt schon vollkommen gespalten, denn die ursprünglich kirschrote Farbe ist in braunrot übergegangen, und die Lösung gibt mit Natronlauge nur eine schwache Violettfärbung. Es werden nun 30 ccm 10-prozentige Salzsäure und soviel wäßrige schweflige Säure zugegeben, daß die Lösung kräftig danach riecht. Dabei schlägt die braunrote Farbe momentan nach gelbgrün um. Nun wird zur Entfernung von Hydrochinon erschöpfend ausgeäthert — Ätherlösung I —, mit Bicarbonat neutralisiert und nochmals ausgeäthert — Ätherlösung II.

Aus der gelben Ätherlösung I wird die schweflige Säure durch Ausschütteln mit wäßriger Bicarbonatlösung entfernt. Der Äther hinterläßt nach dem Verdunsten eine rotbraune Krystallmasse, die aus wenig Wasser mit Tierkohle umkrystallisiert wird: lange, farblose Nadeln, Schmp. 169—170°, Mischprobe mit Hydrochinon keine Depression.

Die hellrote Ätherlösung II wird auf ca. 50 ccm eingeengt und scheidet nach kurzem Stehen in Eis eine ansehnliche Krystallisation von schwach rosa gefärbten, dünnen biegsamen Blättchen ab. Durch weiteres Einengen lassen sich noch zwei fast ebenso reine Fraktionen gewinnen. Ausbeute 1.3 g. Die Substanz schmilzt bei 117.5° zu einer rotbraunen Flüssigkeit. Sie ist leicht löslich in Alkohol und Nitrobenzol, ziemlich leicht in Äther, Benzol und kochendem Wasser, schwer löslich in Gasolin, Ligroin und Äthylenbromid. Außer aus Äther läßt sie sich aus Benzol, Ligroin und Wasser umkrystallisieren; doch scheint in letzterem

Falle schon eine leichte Zersetzung einzutreten. In verdünnter Salzsäure löst sich der Körper sehr leicht. Aus Wasser umkrystallisierte, nur schwach gelb gefärbte Präparate lösen sich dagegen nicht mehr klar in verdünnter Salzsäure. Das Vorhandensein einer freien Aminogruppe wird außer durch die Löslichkeit in verdünnten Säuren dadurch bewiesen, daß sich die Substanz diazotieren und mit β-Naphtol zu einem dunkelbraunen, mit sich selbst zu einem carmoisinroten Farbstoff kuppeln läßt. Ferner zeichnet sich die Base durch ihr starkes Reduktionsvermögen aus. Ammoniakalische Silberlösung wird schon in der Kälte innerhalb 2 Sekunden geschwärzt. Man könnte aus diesem Grunde an ein Aminophenolderivat denken, doch war die Anwesenheit einer phenolischen Hydroxylgruppe nicht mit Sicherheit festzustellen. Verdünnte Natronlauge wird durch die Base dunkelbraun gefärbt, doch scheint gleich tiefer greifende Zersetzung einzutreten, da sich schwarze Schmieren dabei abscheiden. Die Lösung der Substanz in verdünnter Salzsäure gibt mit einem Tropfen Bichromat eine prachtvoll carmoisinrote Färbung, mit Ferrichlorid bleibt sie farblos. In konz. Schwefelsäure löst sich die Base ohne Farbe, Nitritzusatz bewirkt nur eine wenig intensive Rotbraunfärbung.

Die Substanz ist schwefel- und halogenfrei. Sie wurde zur Analyse im Vakuum der Ölpumpe getrocknet. Konstanz wurde dabei nicht erreicht, da im hohen Vakuum die Base langsam verdampft. Das Präparat der ersten Analyse war im Vakuum von 10 mm über Nacht, das der zweiten etwa 30 Stunden bei 0.5 mm über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0.1090 g Sbst.: 0.2689 g CO_2, 0.0687 g H_2O. — 0.1516 g Sbst.: 0.3743 g CO_2, 0.0920 g H_2O. — 0.1209 g Sbst.: 8.5 ccm N (16°, 711 mm). — 0.1443 g Sbst.: 10.4 ccm N (17°, 717 mm).

$C_{10}H_{13}NO_2$. Ber. C 67.04, H 7.27, N 7.83.
Gef. » 67.28, 67.34. » 7.05, 6.79, » 7.77, 8.00.

Molekulargewicht in Nitrobenzol:

0.1441 g Sbst.: 16.58 g Nitrobenzol, $\Delta = 0.455°$.
0.1390 » » : 16.19 » » , $\Delta = 0.465°$.

$C_{10}H_{13}NO_2$. Mol.-Gew. Ber. 179.
» Gef. 134, 139.

Lebenslauf.

Ich wurde am 20. Oktober 1889 zu Mühlhausen, Thür., als Sohn des Kaufmanns Gustav Müller geboren. Von Ostern 1896—1899 besuchte ich die Bürgerschule, darauf die Oberrealschule meiner Vaterstadt, die ich Ostern 1908 mit dem Reifezeugnis verließ. Vom Sommersemester 1908 ab studierte ich an der Universität München Chemie, im Wintersemester 1910/11 und Sommersemester 1911 war ich an der Technischen Hochschule Karlsruhe immatrikuliert und kehrte dann nach München zurück, wo ich bis zum heutigen Tage verweilte. Das chemische Verbandsexamen bestand ich im Mai 1910, das Doktorandum im Januar 1912 an der Universität München.